

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE NANCY POUR L'OBTENTION DE GRADE DE  
DOCTEUR ES SCIENCES APPLIQUEES

PAR JEAN PIERRE DAUVERGNE  
Ingénieur civil des Mines

ETUDE DE LA SUBLIMATION ET  
DE LA CONDENSATION DE VAPEURS D'OXYDES REFRACTAIRES  
DANS UN FOUR A PLASMA

1966

MEMBRES DU JURY

M M. B. SCHWARTZ

Président

P. LE GOFF

R. KERN

Examineurs

R. COLLONGUES





PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY  
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE NANCY POUR L'OBTENTION DE GRADE DE  
DOCTEUR ES SCIENCES APPLIQUEES

PAR JEAN PIERRE DAUVERGNE  
Ingénieur civil des Mines

ETUDE DE LA SUBLIMATION ET  
DE LA CONDENSATION DE VAPEURS D'OXYDES REFRACTAIRES  
DANS UN FOUR A PLASMA

MEMBRES DU JURY

M M. B. SCHWARTZ

Président

P. LE GOFF

R. KERN

R. COLLONGUES

Examineurs





UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

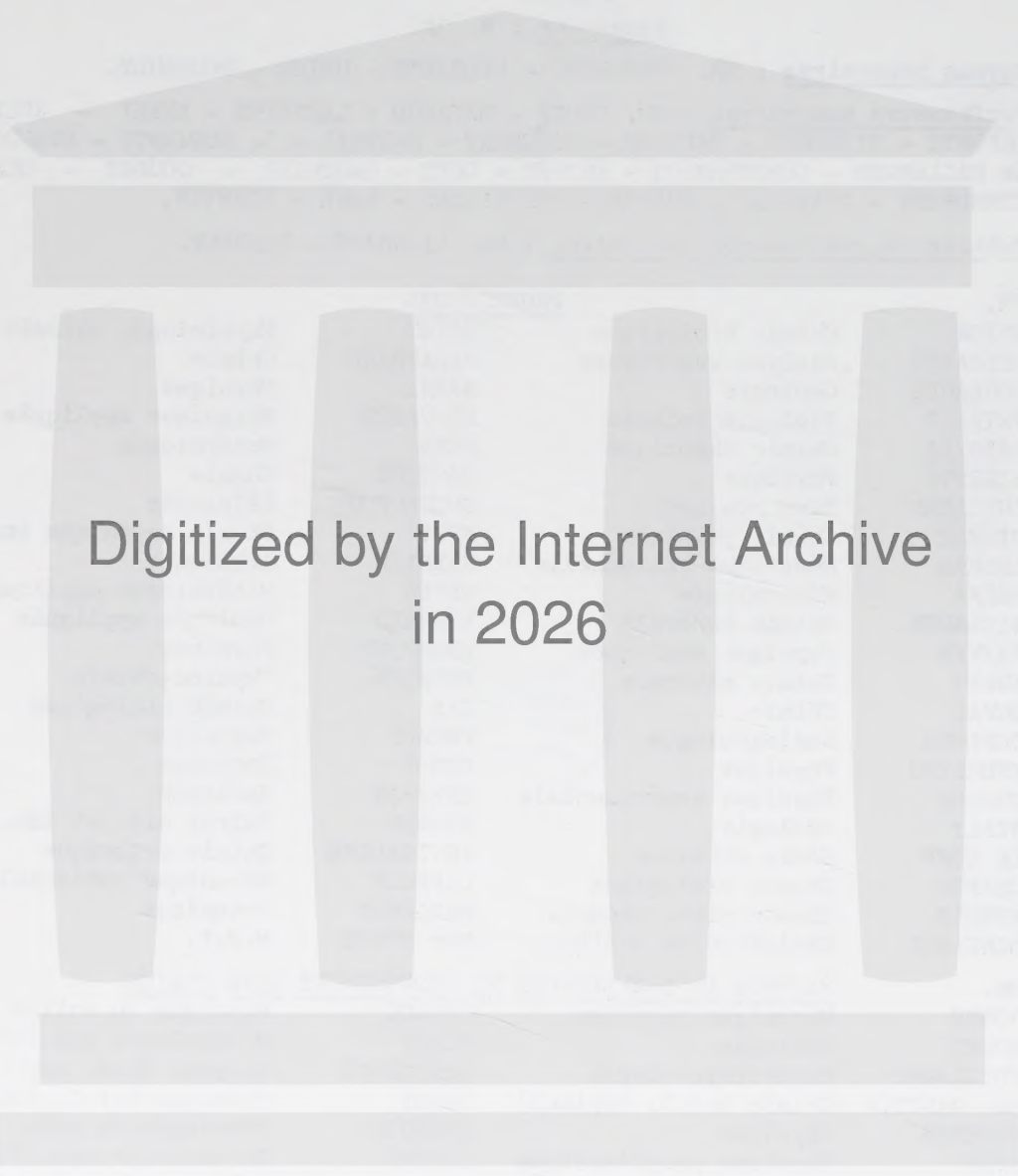
Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL - ECHEVIN.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

| MM.         |                                                   | PROFESSEURS |                           |
|-------------|---------------------------------------------------|-------------|---------------------------|
| URION       | Chimie biologique                                 | GAYET       | Physiologie animale       |
| DELSARTE    | Analyse supérieure                                | MALAPRADE   | Chimie                    |
| ROUBAULT    | Géologie                                          | HADNI       | Physique                  |
| VEILLET     | Biologie animale                                  | BONVALET    | Mécanique appliquée       |
| BARRIOL     | Chimie théorique                                  | KERN        | Minéralogie               |
| BIZETTE     | Physique                                          | BASTICK     | Chimie                    |
| GUILLIEN    | Electronique                                      | DUCHAUFOR   | Pédologie                 |
| GIBERT      | Chimie physique                                   | NEEL        | Chimie organique ind.     |
| LEGRAS      | Mécanique rationnelle                             | GARNIER     | Agronomie                 |
| BOLFA       | Minéralogie                                       | WEPPE       | Minéralogie appliquée     |
| NICLAUSE    | Chimie générale                                   | BERNARD     | Géologie appliquée        |
| FAIVRE      | Physique appliquée                                | CHAMPIER    | Physique                  |
| AUBRY       | Chimie minérale                                   | REGNIER     | Physico-chimie            |
| DUVAL       | Chimie                                            | GAY         | Chimie biologique         |
| COPPENS     | Radiogéologie                                     | WERNER      | Botanique                 |
| FRUHLING    | Physique                                          | CONDE       | Zoologie                  |
| SUHNER      | Physique expérimentale                            | STEPHAN     | Zoologie                  |
| HILLY       | Géologie                                          | EYMARD      | Calcul dif. et int.       |
| LE GOFF     | Génie chimique                                    | LEVISALLES  | Chimie organique          |
| CHAPON      | Chimie biologique                                 | CAPELLE     | Mécanique rationnelle     |
| HEROLD      | Chimie miné. indust.                              | MANGENOT    | Botanique                 |
| SCHWARTZ    | Exploitation minière                              | Mme HERVE   | M.M.P.                    |
| MM.         | MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE |             |                           |
| GOSSE       | Mécanique physique                                | DEVIOT      | Physique du solide        |
| ROCCI       | Géologie                                          | BLAZY       | Minéralogie app.(ENSG)    |
| VUILLAUME   | Psychophysiologie                                 | BALESDENT   | Thermo. chim. appliquée   |
| Mme BASTICK | Chimie M.P.C. (Epinal)                            | JANOT       | Physique M.P.C. (Epinal)  |
| GUDEFIN     | Physique                                          | JACQUIN     | Pédologie et chim. agric. |
| HORN        | Physique propédeutique                            | CACHAN      | Entomologie appl.(ENSA)   |
| FRENTZ      | Biologie animale                                  | N.          | Probab. et statistiques   |
| AUROUZE     | Géologie                                          | N.          | Mécanique (I.S.I.N.)      |
| MARI        | Chimie (I.S.I.N.)                                 | N.          | Physique M.G.P.           |
| LAFON       | Physique (I.S.I.N.)                               | N.          | Mathématiques             |
| FELDEN      | Phys. théor. et nucl.                             | N.          | Mécanique expérimentale   |
| FLECHON     | Physique M.P.C.                                   | N.          | Génie chimique            |
| VIGNES      | Métallurgie                                       | N.          | Math. propédeutique       |
| Mlle HUET   | Math. S.P.C.N.                                    | N.          | Math. S.P.C.N.            |

SECRETAIRE PRINCIPAL : C. CARON



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551914\\_0028](https://archive.org/details/IA41551914_0028)

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur LE GOFF





## AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur LE GOFF, dans son laboratoire de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. A Monsieur le Professeur LE GOFF, notre maître, nous sommes heureux d'exprimer notre profonde et respectueuse gratitude pour la somme des conseils éclairés et des enseignements qu'il n'a pas cessé de nous prodiguer, pour l'intérêt bienveillant avec lequel il a su accueillir toutes nos initiatives et d'une façon générale pour les qualités pédagogiques infiniment précieuses qui font de lui un professeur autant qu'un " patron ".

Nous sommes très sensibles à l'Honneur que nous fait Monsieur le Professeur SCHWARTZ, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, en acceptant de présider notre jury. Nous n'oublions pas l'intérêt et la sollicitude qu'il manifeste à notre égard depuis notre entrée à l'Ecole des Mines de Nancy, et nous lui en sommes très reconnaissants.

Nous tenons également à exprimer notre très vive reconnaissance à Monsieur le Professeur KERN, membre de notre jury et à tous ses collaborateurs pour l'extrême amabilité avec laquelle ils nous ont reçu, et pour la haute compétence qu'ils ont bien voulu mettre à notre disposition.

Nous remercions aussi Monsieur le Professeur COLLONGUES pour l'intérêt qu'il porte à notre travail en acceptant d'être membre de notre jury. Nous remercions Monsieur le Professeur FAIVRE qui nous a permis d'utiliser le matériel de son laboratoire, et Monsieur BAUMANN qui nous a assuré le concours de son expérience pour la mise en valeur de cet appareillage.

Enfin, nous garderons le meilleur souvenir de tous nos camarades de laboratoire, et en particulier de notre fructueuse et sympathique collaboration avec Monsieur MIHE.





PREMIERE THESE

---

ETUDE DE LA SUBLIMATION ET DE LA CONDENSATION DE VAPEURS  
D 'OXYDES REFRACTAIRES DANS UN FOUR A PLASMA



## EXPOSE DU PROBLEME

Le mot "Plasma" qui fut introduit par LANGMUIR (1) et désignait simplement un gaz ionisé, a été généralisé par la suite, et définit maintenant un milieu répondant essentiellement aux conditions suivantes

- la dimension spatiale des particules qui le composent est grande devant la distance d'écran de DEBYE.
- ce milieu contient, en nombre égal, des particules chargées électriquement positivement et négativement, l'ensemble étant donc globalement neutre.

Cette définition implique pour ce milieu des propriétés suffisamment particulières pour que l'on puisse parler d'un quatrième état de la matière. On jugera de l'importance de cet état en considérant qu'il englobe tout un domaine dans lequel l'énergie cinétique moyenne des particules qui composent la matière se trouve comprise entre l'énergie d'ionisation et l'énergie nécessaire pour la désintégration de l'atome, soit approximativement entre 10 et  $10^6$  eV. Et l'on conçoit l'intérêt des recherches sur les plasmas qui couvrent actuellement un très vaste champ de la physique.

Parallèlement à ces travaux se sont développées des techniques aboutissant à la construction d'appareils capables de produire des gaz ionisés, à des températures comprises entre 8 000 et 50 000°K, et sous des pressions variables, de quelques torr à plusieurs atmosphères. C'est à ces gaz ionisés, qui répondent aux conditions de la définition ci-dessus, que nous appliquerons par la suite la terminologie de plasma. L'intérêt de ces plasmas dans de nombreuses





opérations physico-chimiques, qui justifie la généralisation rapide de leur emploi, peut se résumer comme suit :

- A pression atmosphérique, les densités d'énergie dans ces plasmas sont beaucoup plus élevées que dans des flammes chimiques. Pour l'argon et pour l'azote, par exemple, certains auteurs (2) ont calculé, par la thermodynamique statistique, les enthalpies en fonction de la température (figure 1). Ces fortes énergies correspondent à la présence d'atomes libres, d'ions et d'espèces activées : ainsi la figure 2 représente la dissociation de l'azote, et la figure 3, les étapes d'ionisation de l'argon, calculées de la même façon, en fonction de la température. La recherche expérimentale des états activés dans un plasma d'azote a d'ailleurs été entreprise par G. PANNETIER, qui étudie par spectroscopie un jet moléculaire d'azote issu d'un générateur à plasma (3). D'autres travaux, moins directement intéressés à la question, apportent leur contribution à la connaissance des compositions de ces plasmas : N. H. OLSEN (4) étudie les caractéristiques électriques de l'argon dans un arc stabilisé; BURHORN fait une étude analogue avec un arc dans l'azote (5). Plus récemment, CABANNE et ses collaborateurs utilisent des méthodes de mesure des densités électroniques dans l'argon par étude des spectres d'absorption et d'émission infra-rouge (6). Ces méthodes sont également appliquées aux cas de l'azote et de mélanges d'azote et de gaz carbonique par R. TOURIN (7), et lui permettent de préciser les transferts d'énergie et d'identifier les espèces chimiques présentes dans ces plasmas.

Ces atomes libres et ces espèces activées peuvent dans certains cas constituer une étape intermédiaire pour la réaction que l'on veut provoquer : ce sera par exemple,





le cas pour la synthèse de NO dans l'hypothèse du mécanisme suivant (8):

Une première réaction, produite par des électrons d'énergie au moins égale à 16 eV, est l'ionisation de  $N_2$  :



Puis la synthèse proprement dite :



Et enfin :



- Un autre avantage de ces plasmas est que le niveau élevé de température auquel se trouve produite cette énergie rend possible son transfert vers n'importe quel système physico-chimique. En application de ceci, on peut citer une quantité de publications relatant la fusion au four à plasma de matériaux de plus en plus réfractaires, soit massifs, soit en poudre. Ceci a permis le rapide développement des techniques de fabrication de revêtements réfractaires par projections (9), et une extension appréciable de l'utilisation de la méthode de VERNEUIL pour le tirage de monocristaux (10 et 11).

- Enfin, le progrès important, par rapport aux plus classiques fours à arc, est de dissocier la production d'énergie de son utilisation, ce qui donne une très grande souplesse au procédé.



Nous ne reviendrons pas sur la technologie, devenue classique, de tels appareils. Certains aspects de leur utilisation, par contre, posent encore des problèmes. La présente recherche, qui traitera du plasma en tant qu'instrument, constitue une tentative pour appliquer à cet instrument les méthodes du génie chimique.

## I- SCHEMA GENERAL D'UNE OPERATION PHYSICO-CHIMIQUE DANS UN FOUR A PLASMA

D'une façon générale, une opération physico-chimique exécutée au moyen d'un four à plasma comporte les étapes successives suivantes :

a) les matériaux de départ sont définis par :

- leur nature chimique,
- leur état physique (solide, liquide ou gaz)
- dans le cas de solides ou de liquides, leur structure et leur texture.

L'état physique d'un produit détermine son mode d'introduction dans la zone réactionnelle :

- les gaz sont mélangés à l'atmosphère ambiante du four, soit avant, soit après la décharge plasma-gène, ou peuvent constituer l'atmosphère du four.

- Afin de disposer d'une grande surface spécifique, les solides et les liquides sont introduits sous forme dispersée, mélangés à un courant gazeux qui assure leur transport jusqu'à l'endroit désiré. Ce gaz de transport





peut être un gaz neutre ou un constituant de la réaction.

b) Ces matériaux doivent ensuite séjourner pendant un temps déterminé dans la zone réactionnelle, qui est ici le milieu plasma. Le rôle de ce milieu peut être, soit seulement de fournir l'énergie nécessaire à la transformation, soit en plus de provoquer des stades intermédiaires de la réaction cherchée, comme nous avons dit plus haut.

Cette transformation peut porter :

- soit seulement sur la texture du produit (sphéroïdisation),
- soit en outre sur sa structure cristalline (tirage de monocristaux),
- soit, d'une façon générale, sur sa composition chimique

c) Enfin, les produits de l'opération doivent être ramenés à la température ambiante dans des conditions de trempe qui sont déterminées par la cinétique de la transformation inverse, ou de toute transformation susceptible de détruire le produit cherché.

## I- PROBLEMES FONDAMENTAUX

Les problèmes qui se posent, au cours de ces processus élémentaires, vont être totalement différents suivant que les transformations cherchées se font en phase homogène (c'est-à-dire tous les constituants étant gazeux) ou en phase hétérogène (c'est-à-dire en présence d'un constituant solide ou liquide).



a) En phase homogène

Le problème fondamental pour le contrôle des processus physico-chimiques est alors celui de la mesure des températures des plasmas. De nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet et diverses méthodes ont été proposées. Citons par exemple :

- des mesures d'intensité de raies spectrales (4 et 12),
- des mesures d'absorption ou d'émission infrarouges (6 et 7),
- des mesures par élargissement des raies de BALMER (13).

Toutes ces mesures permettent de calculer la densité électronique, donc la température, en utilisant les équations de SAHA.

Citons aussi des mesures de densité du plasma par interférométrie (14 et 15) dont on déduit également la température.

Dans tous les cas, la mesure d'une température de plasma suppose que cette température soit définie ; c'est-à-dire que les différentes populations de particules contenues dans le plasma (électrons, ions, molécules) soient en équilibre thermodynamique. Les mesures citées plus haut ont souvent pour but, justement, de vérifier si cette condition est réalisée, en comparant les résultats obtenus par ces diverses méthodes.





Du point de vue technique, il sera surtout délicat de tremper le mélange gazeux après réaction. C'est dans cette optique que PHILIPS et FERGUSON ont décrit et calculé un dispositif de trempe par détente avec travail récupéré applicable à la synthèse du bioxyde d'azote (16). Dans le même ordre d'idées, on peut citer également des travaux portant sur le transfert de chaleur entre un plasma et une paroi froide (17 et 18).

#### b En phase hétérogène

Le problème fondamental est ici, non plus celui de la température du gaz, mais celui de la connaissance des processus d'échanges thermiques entre le plasma et un solide ou un liquide. Exception faite de quelques études assez empiriques (19), cet aspect de l'étude des fours à plasma semble n'avoir reçu que peu d'attention jusqu'à ce jour, contrairement à ce que l'on aurait pu penser en considérant les nombreuses applications, déjà quasi industrielles, de ce type d'appareils à la fusion de matériaux réfractaires.

Du point de vue technique, nous verrons qu'un problème important est celui de l'injection des produits dans les zones les plus chaudes du four.

#### c) Cas mixte

Il peut se produire qu'un solide ou un liquide se volatilise dans le plasma, ou au contraire qu'une vapeur se condense à la sortie. La première possibilité rentre dans le cadre de l'étude du traitement thermique d'une phase hétérogène dans le plasma, dont nous avons déjà parlé. La seconde a fait l'objet de nombreux travaux sous la rubrique : condensation d'une vapeur dans un jet de gaz (20 à 23). Mais dans



tous ces travaux, il s'agit d'une vapeur à basse température (eau, glycérine, naphthalène...) dans l'air chaud. Les auteurs utilisent ce système de condensation, principalement en vue d'améliorer les connaissances sur la cinétique des changements de phase dans des conditions très éloignées des conditions d'équilibre. Les seules applications de ceci aux plasmas sont actuellement d'ordre purement pratique : il s'agit d'obtenir par exemple des matériaux très finement divisés (24).

### III- CHOIX DE NOTRE PROGRAMME

Nous avons vu, au cours de ce survol rapide des techniques et des connaissances acquises en matière d'utilisation des fours à plasma, que de nombreux travaux restent à faire, surtout en ce qui concerne les traitements de particules hétérogènes, traitements qui vont donc constituer notre préoccupation dans la deuxième partie de ce travail. Et, puisque même des études de base de cette question font défaut, il nous semble nécessaire de l'aborder sous un angle qui sera principalement descriptif : nous nous attacherons d'abord à définir des grandeurs caractéristiques des différents groupes de paramètres, grandeurs à partir desquelles nous établirons un modèle adimensionnel schématisant le traitement thermique réel dans un plasma. Une analyse plus poussée nous permettra ensuite de sortir de cette attitude descriptive à propos de certains mécanismes qui jouent un rôle dans le phénomène global.

La troisième partie de ce travail constitue une extrapolation des travaux déjà cités, sur la condensation dans les jets de gaz, au cas d'une vapeur d'un matériau réfractaire dans un jet de plasma. Cependant, l'optique



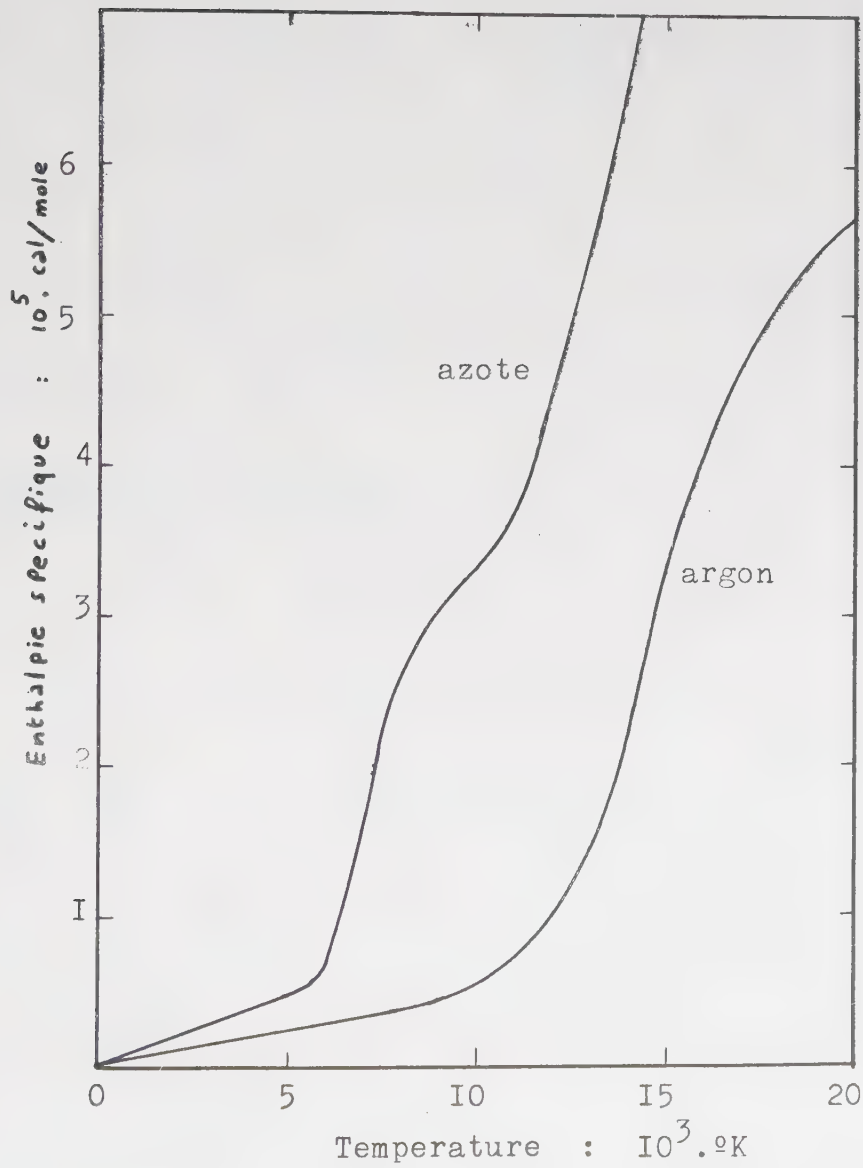
suivant laquelle nous abordons ce problème est assez différente de celle qui avait motivé ces travaux : nous nous intéressons, en effet, aux problèmes fondamentaux de génétique cristalline, non pas pour améliorer les théories actuelles en cette matière, mais justement pour les utiliser au traitement des informations expérimentales. Notre objectif est une connaissance aussi complète que possible des mécanismes de transfert de matière et de chaleur dans ce cas particulier. Et nous verrons que le contrôle de ce phénomène en fait un outil expérimental aux multiples possibilités. Par ailleurs, cette étude nous a permis d'obtenir des produits présentant des structures ou des textures géométriques fort intéressantes du point de vue technique (poudres ultra-fines, films minces, structures amorphes ou cristallines).





Figure I

ENTHALPIE SPECIFIQUE EN FONCTION DE  
LA TEMPERATURE POUR L'ARGON ET L'AZOTE





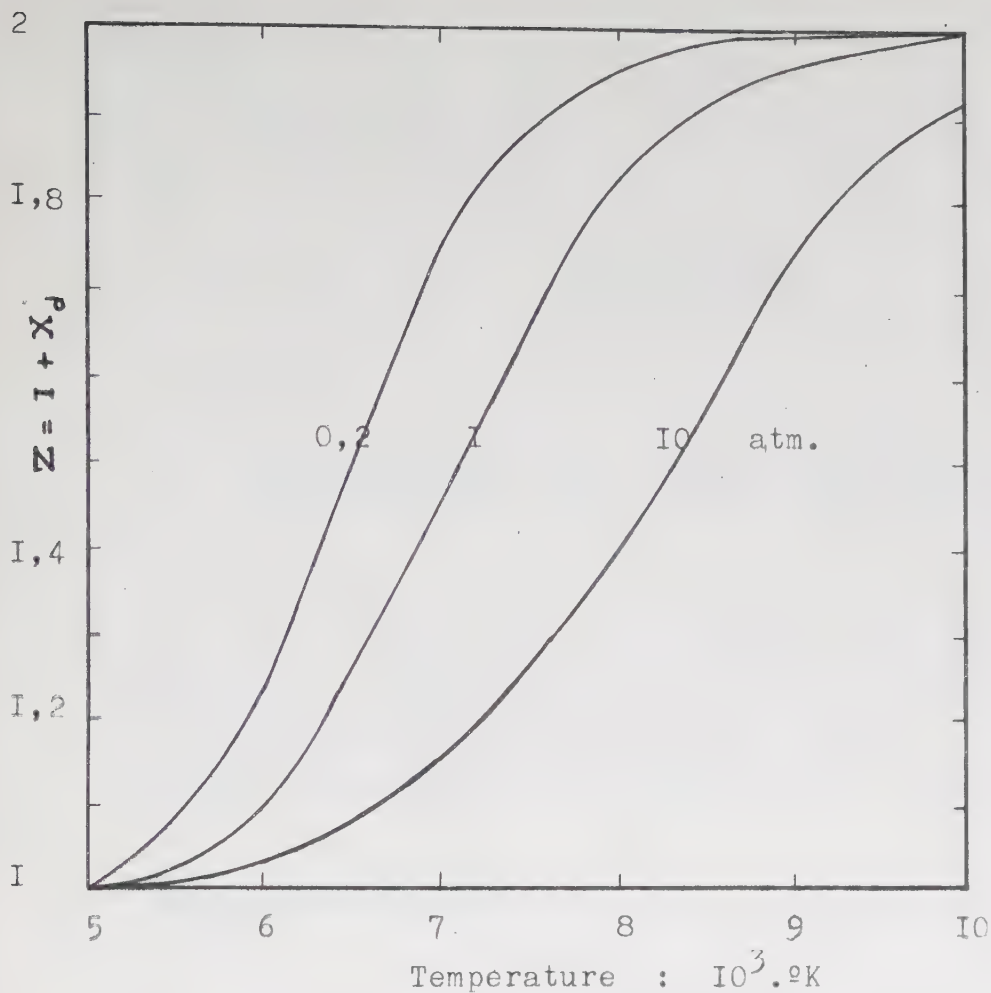


Figure 2  
EQUILIBRE DE  
DISSOCIATION  
DE L'AZOTE

$$X_d = \left[ \frac{K_{pd}}{K_{pd} + 4p} \right]^{1/2}$$

$K_{pd}$  = Constante  
de dissociation

$p$  = Pression  
totale

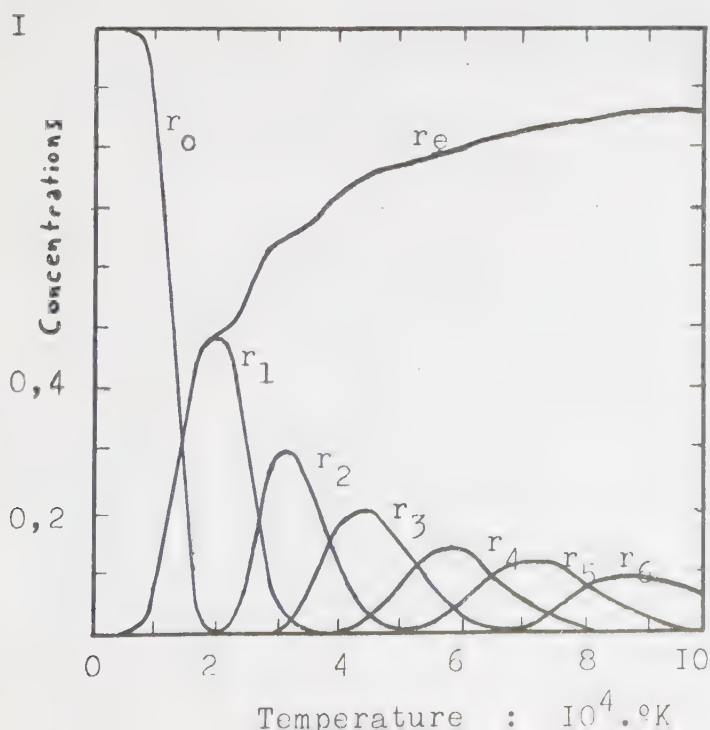


Figure 3  
COMPOSITION D'UN PLASMA  
D'ARGON . Pression totale:  
1 atmosphère

$r_0$  : Atomes d'argon  
 $r_0 \dots r_n$  : Atomes ionisés  
 $r_e$  : Electrons





## PREMIERE PARTIE

---

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous décrivons d'abord l'ensemble des installations fixes. Les techniques de mesures spécifiques des différentes études présentées dans ce travail font appel à des montages particuliers qui seront décrits ensuite.

### I-1 INSTALLATIONS FIXES

Ces installations fixes comprennent :

- le four à plasma,
- ses alimentations en énergie, en gaz, et en matériaux pulvérulents,
- les dispositifs de contrôle et de réglage des paramètres.

#### I-1-a Four proprement dit

Nous utilisons une "torche à plasma" du type inductif, qui semble la mieux adaptée aux travaux que nous voulons entreprendre. Ce type de plasma, imaginé par BABAT (25), et qui avait conduit à des réalisations intéressantes aux Etats-Unis (12), a atteint ses pleines possibilités avec les



travaux de COLLONGUES et REBOUX (26). La technologie détaillée en est décrite par ce dernier (27). Rappelons simplement que notre appareil se compose des éléments suivants :

- un générateur à haute fréquence

Celui dont nous disposons est du type S.T.E.L. (12 062 PL). Alimenté par auto-transformateur GEORGIN, il donne au niveau de l'inducteur une puissance variant de 7 à 12 Kw, à des fréquences également variables, entre 4, 5 et 11 Mhz, dans des conditions normales de travail.

- une enceinte à décharge

Elle-même composée de :

- . un tube de silice transparent de 29 mm de diamètre, ouvert à l'une de ses extrémités à l'atmosphère, et alimenté à l'autre extrémité par le ou les gaz choisis.

- . la "tête d'alimentation" qui est une pièce métallique, reliée au tube de silice par un joint torique, et qui supporte les entrées de gaz (tangentiellles) et les passages étanches des pièces mobiles dans le four.

- . un inducteur, du type classique, extérieur et concentrique au tube ci-dessus, situé vers son extrémité ouverte.

L'amorçage de la décharge se fait à l'aide d'une électrode mobile, introduite dans l'enceinte au démarrage et retirée ensuite. Cette électrode engendre par effluves l'abaissement de la résistivité du gaz. Une fois amorcée, la décharge s'entretient d'elle-même.



La géométrie de cet ensemble qui comporte en outre des dispositifs de centrage, refroidissement, etc... a été fixée une fois pour toutes. Seul l'inducteur, qui est aussi un paramètre radioélectrique, est variable (diamètre et nombre de tours). Une seule exception à cette règle fera l'objet d'une description spéciale en (II-3-1)

#### I-1-b Alimentation en poudre

Elle pose deux problèmes technologiques, au niveau de la distribution du produit d'une part, et de l'introduction dans le plasma d'autre part.

- Les distributeurs de poudre classiques fonctionnent soit suivant le principe d'une trémie vibrante avec réglage de débit par registre ou par amplitude de vibrations, soit par rotation d'une vis sans fin, et le plus souvent les deux. Citons aussi des systèmes à fluidisation, à plateau tournant etc... Aucune de ces méthodes n'a donné satisfaction ici, pour les raisons suivantes :

les manipulations décrites ci-après nécessitent des débits de poudre très faibles (jusque 10 mg/mn) et avec des poudres de granulométries variables, pouvant atteindre 5 microns. Pour ces dimensions, il est impossible, même après séchage parfait, d'éviter l'agglomération des particules ; et il se passe que les débits correspondent au passage d'un "paquet" de poudre de temps en temps. Toutes les tentatives faites pour pallier cette difficulté (chambre de turbulence, addition puis séparation de poudres moins





fines etc...) aboutissent à des incertitudes sur le débit. En conséquence, nous avons été amenés à imaginer un système complètement différent, sur le principe suivant :

La réserve de poudre est introduite dans un capillaire de 2 mm <sup>(\*)</sup> de diamètre (la longueur de ce dernier dépend de la quantité dont on veut disposer) fermé à la base. Dans ce capillaire coulisse une sonde par laquelle on souffle le gaz de transport. Cette sonde, manoeuvrée à l'aide d'un micro-laminoir, descend à vitesse constante ; la poudre, arrachée à la surface par "abrasion éolienne" est emportée dans le courant gazeux qui sort du distributeur par la section annulaire entre la sonde et la paroi du capillaire. De cette façon, les débits de poudre ne sont pas pulsés, même à des vitesses de descente de la sonde de quelques millimètres par minute (voir figure 2).

- L'injection de la poudre dans le plasma se fait par une sonde (refroidie par eau) laquelle pénètre dans le four à travers la tête d'alimentation et débouche à un niveau variable, un peu en dessous de l'inducteur. Un essai réalisé avec une sonde grossière a donné des résultats très décevants : diverses considérations semi-théoriques nous ont alors conduits à réaliser l'injecteur sous la forme d'un tube capillaire de pyrex de 20 cm de long protégé par un chemisage refroidi. La section du capillaire est constante sur toute sa longueur. Sa valeur est fonction des vitesses d'injection à atteindre, sachant que le débit de transport doit être le plus faible possible (stabilité du plasma) et que la pression à l'entrée est limitée par la structure du distributeur. Dans ces con-

---

(\*) N.B. : Le chiffre 2 mm correspond à l'extrême miniaturisation de l'appareil pour des poudres les plus fines. Dans des conditions moins draconiennes, ce diamètre a pu être porté à 1 cm ce qui permet de disposer d'une réserve plus importante.



ditions, grâce au très bon état de surface du pyrex, les vitesses des particules et du gaz sont très voisines et la dispersion du jet de poudre est très faible.

### I-1-c Contrôles et réglages des paramètres

#### Puissance dissipée à l'inducteur

Nous disposons pour le repérage de cette puissance, de la mesure des tensions et courants anode de la triode oscillatrice et, sous forme de courant grille, de la tension de polarisation de celle-ci. Ces trois valeurs étant fixées, et pour un état donné du circuit oscillant (inducteur et valeur du condensateur définis ), on peut mesurer la puissance fournie à une charge métallique (fer) refroidie, dont on sait qu'elle reproduit exactement la charge du plasma correspondant. Ceci se traduit sous forme d'abaques donnant pour une géométrie du four : l'énergie en fonction de l'intensité anode pour des séquences de la tension anode avec un courant grille maintenu constant, par exemple.

Le tracé de ces abaques s'obtient avec un calorimètre conique, qui permet de modifier le courant anode, indépendamment des autres variables, par simple variation de son enfoncement dans l'inducteur.

---

N.B. : La puissance ainsi mesurée ne représente pas l'énergie utilisable. En effet, on estime (12 et 27) que 20 à 40 % de cette puissance est perdue par rayonnement, surtout dans les longueurs d'onde de l'ultra-violet ; par ailleurs, la paroi du four capte par convection environ 20 % de sorte que la puissance utilisable serait de l'ordre de 40 à 60 % de la puissance dissipée suivant que le plasma rayonne plus ou moins.



### Distribution de gaz (voir figure 3)

Les gaz utilisés sont prélevés dans des bouteilles. En l'occurrence, il y a toujours de l'argon, qui fait donc l'objet d'une installation permanente, comportant un détendeur, et un débitmètre à capillaire travaillant sous pression constante dans une gamme de débits de 0 à 60 l/mn. Le gaz de transport, qui est en général de l'argon, est prélevé également à la sortie du détendeur et mesuré par un rotamètre. Un "bypass" réglable permet de varier le débit d'argon dans la sonde en maintenant constant celui dans le distributeur de poudre.

Une installation identique, avec possibilité d'adapter la gamme du débitmètre à capillaire, est utilisée, s'il y a lieu, pour un gaz secondaire par exemple azote, oxygène etc...

### Débit de poudre

Le distributeur décrit précédemment est volumétrique. Il suffit donc de contrôler la vitesse de descente de la sonde.

## I-2 MESURE D'ENTHALPIE DES POUDRES APRES TRAITEMENT DANS LE PLASMA

Le principe de cette mesure est d'enregistrer l'échauffement d'une cible calorimétrique qui capte les particules mais est protégée de la flamme par une chambre refroidie. La poudre pénètre dans la chambre à travers un diaphragme (figure 4).





### I-2 - a) Cible

C'est une lame en alliage d'étain, de 10 mm de diamètre, et pesant environ 0,5 g. Cette lame assure directement la jonction d'un thermo-couple B.T.E. - A.T.E.. Elle est supportée par les fils de ce thermo-couple qui ont 1/10 mm de diamètre.

Il est indispensable, pour la mesure, que tout grain frappant cette cible y reste collé. C'est la raison qui nous a fait choisir un matériau à bas point de fusion, dans lequel les particules chaudes viennent s'incruster. Nous avons mesuré préalablement la capacité calorifique de cet alliage, qui est de  $0,036 \text{ cal.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ .

Le thermo-couple est relié à un enregistreur à faible temps de réponse.

### I-2 - b) Chambre

La face avant, qui comporte le diaphragme de 6 mm de diamètre, et est exposée au plasma, est refroidie par circulation d'eau. Une légère surpression d'air comprimé est nécessaire pour empêcher les gaz chauds d'y entrer. La température stationnaire en fonctionnement est de l'ordre de 45 à 50°C.

### I-2 - c) Mode opératoire

Tous les paramètres étant réglés, y compris le débit de transport, mais sans poudre, la chambre est mise en place sur l'axe du four. L'équilibre de température est



atteint après trois minutes environ. On envoie alors un débit de poudre constant. Une fraction de celle-ci, précisément celle qui a suivi de plus près l'axe du plasma, pénètre dans la chambre, et vient se coller sur la cible, dont la variation de température est enregistrée. On stoppe l'opération en déplaçant l'ensemble de mesures après 1 à 4 secondes.

Le poids de poudre captée se détermine par pesée ; il ne doit pas dépasser 5 mg car pour des quantités plus grandes, le produit déposé forme une croûte qui annule l'effet du bas point de fusion de la cible mentionné plus haut.

L'enthalpie reçue par la cible se calcule à partir de l'enregistrement, suivant la relation :

$$\Delta H = MC_p \Delta T + \alpha \int_0^t (T - T_0) dt$$

où  $MC_p$  est la capacité calorifique de la cible,  $T$  sa température à l'instant  $t$  et  $T_0$  la température initiale.

$\alpha$  est un coefficient de convection moyen, qui est déterminé une fois pour toutes lors d'une manipulation à faible débit de poudre, au cours de laquelle le régime permanent doit être atteint. On a alors, si  $T_s$  est la nouvelle température stationnaire et  $(\frac{\partial T}{\partial t})_0$  est la pente à l'instant où on commence l'injection de poudre :

$$\alpha = \frac{MC_p}{T_s - T_0} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_0$$

On calcule de cette façon :



### I-3 EVAPORATEURS - CONDENSEURS

#### I-3-a Combustion de poudres métalliques

L'opération consiste à injecter une poudre métallique (10 à 40  $\mu$ ) dans un plasma contenant 20 à 50 % d'oxygène. La vitesse d'injection, avec un capillaire de 1 mm est de l'ordre de 30 m/sec. pour un débit d'argon de transport de 1,4 l/mn.

Dans ces conditions, la poudre séjourne assez longtemps dans le plasma pour être complètement brûlée, et vaporisée sous l'effet de l'énergie électrique ajoutée à la chaleur de combustion. (cf. II-2-1-e)

Ce dispositif très général peut produire des vapeurs de tout matériau issu d'une réaction exothermique entre un solide et un gaz, en garantissant l'absence totale de phase solide ou liquide résiduelle. De plus, il permet un contrôle immédiat du débit de cette vapeur. Par contre, il offre l'inconvénient suivant : la source de vapeur n'est pas ici un site géométriquement défini ; la répartition de la vapeur dans la décharge, et donc sur les différentes parties du condenseur, dépend d'une façon déterminante des conditions d'injection, du temps de combustion des particules, etc... De sorte que la précision pour des mesures quantitatives de flux de matière est insuffisante. En conséquence son utilisation sera essentiellement axée sur la recherche des structures et textures des condensats, obtenus dans des conditions variables, et avec différents produits.

#### I-3-b Evaporation d'une "bougie" de silice

Signalons d'abord que ce montage ne fonctionne





que pour un produit assez volatil ; par exemple ici la silice, dans un plasma sans oxygène. Le principe en est le suivant : (figure 5).

La matière à vaporiser est sous forme d'une bougie, axiale au four, qui présente sa face supérieure au plasma, en amont par rapport au courant gazeux. La circulation du gaz maintient les parois de cette bougie solides, alors que le centre est porté à des températures bien supérieures à la fusion. La position du sommet de la bougie par rapport au plasma impose la température de celle-ci, et donc le débit de vapeur.

Pour la silice, la quantité de vapeurs produites (de 10 à 150 mg/mn) est suffisante pour une investigation du domaine de concentrations qui nous intéresse. Cependant, on a vérifié que la présence d'une certaine quantité d'oxygène dans le plasma réduit sensiblement ce taux d'évaporation (50 mg/mn maximum pour 10 % de  $O_2$ ). Dans ce montage, le plasma est donc un mélange : argon + azote.

L'oxygène, à défaut duquel on devrait obtenir  $SiO$  et non  $SiO_2$ , se trouve introduit au contact de l'air ambiant. On estime qu'au niveau du condenseur, la pression d'oxygène dont probablement une grande partie est dissociée, est de quelques dizaines de Torr.

### I-3-c Condenseur

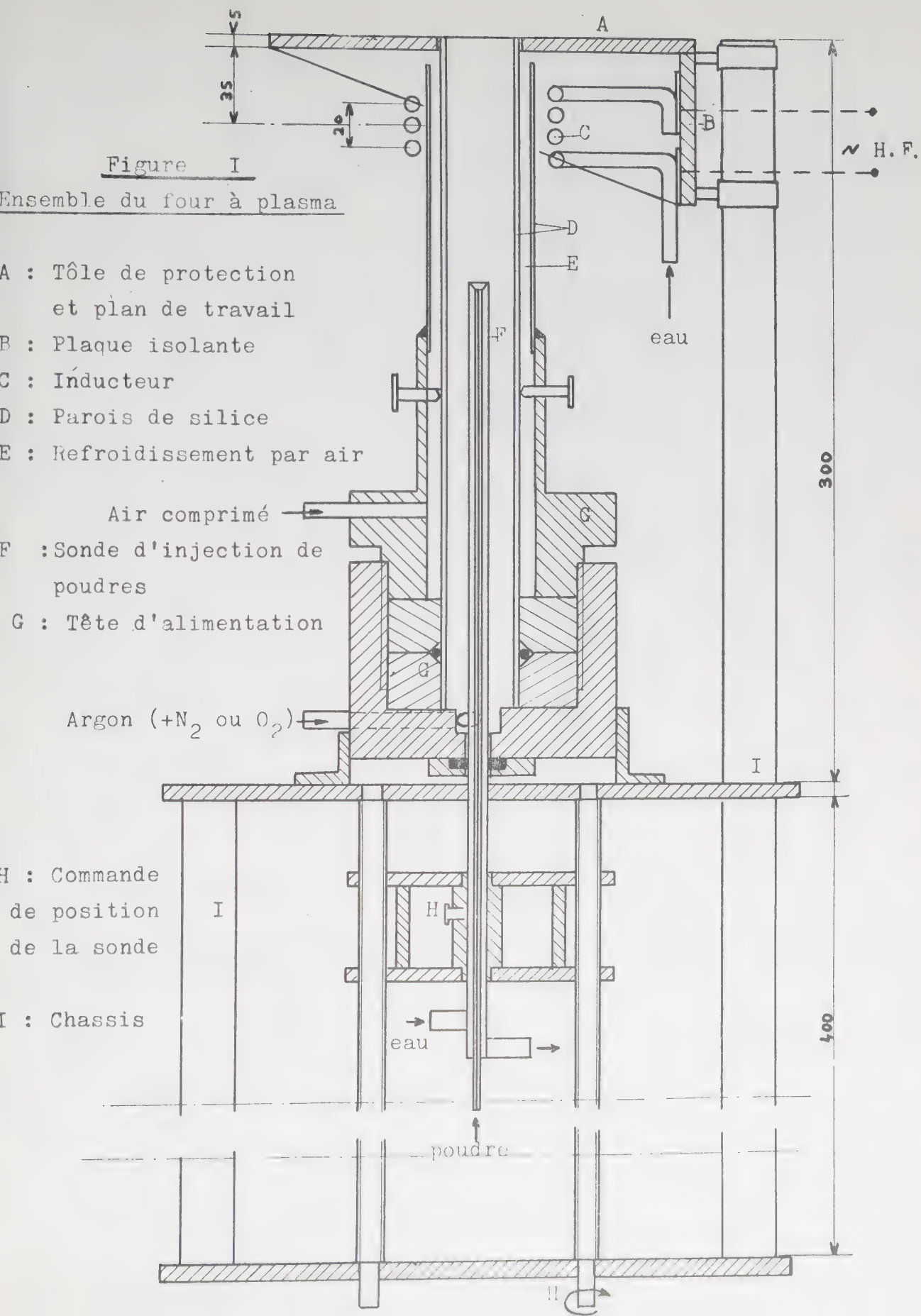
Le condenseur est une paroi plane, perpendiculaire à l'axe du four, opposée au jet de gaz. Le refroidissement est assuré par circulation d'eau. Seule la partie centrale, dont l'axe coïncide avec celui du four, d'un diamètre de 32 mm, est utilisée pour échantillonnage. Ce diamètre a été imposé par



des considérations d'homogénéité de structure du dépôt sur toute la surface utilisée (cf. III-1-1 ). Cette partie, ou cible, est entourée d'une autre pièce annulaire ou plateau de garde, complétant la paroi, dont le rôle est d'éliminer les effets de bord. La position de la cible est relevée en altitude par rapport à la section de sortie du four. (1cm en moyenne) (voir figure 6).

Différents types de cibles sont utilisés suivant la température désirée à la surface. La face opposée au plasma est polie (alumine "24h") avant chaque opération. Ce polissage mécanique, ajouté à la grande rapidité des opérations de dépôt, rend très peu probable une influence du métal de base sur les structures et textures des films. De fait, on n'a observé aucune différence entre les dépôts obtenus sur de l'aluminium et sur de l'acier inoxydable.









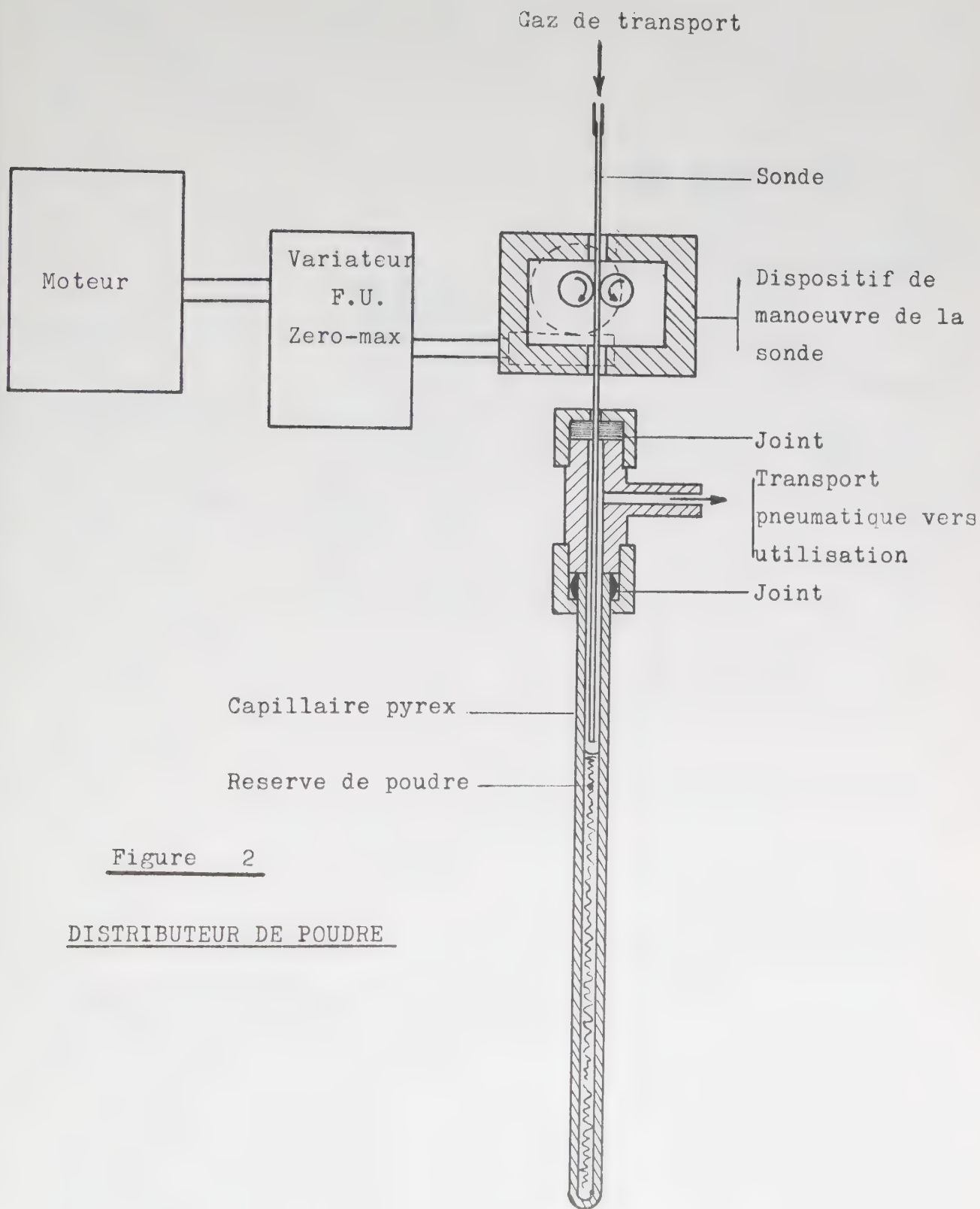


Figure 2

DISTRIBUTEUR DE POUDRE



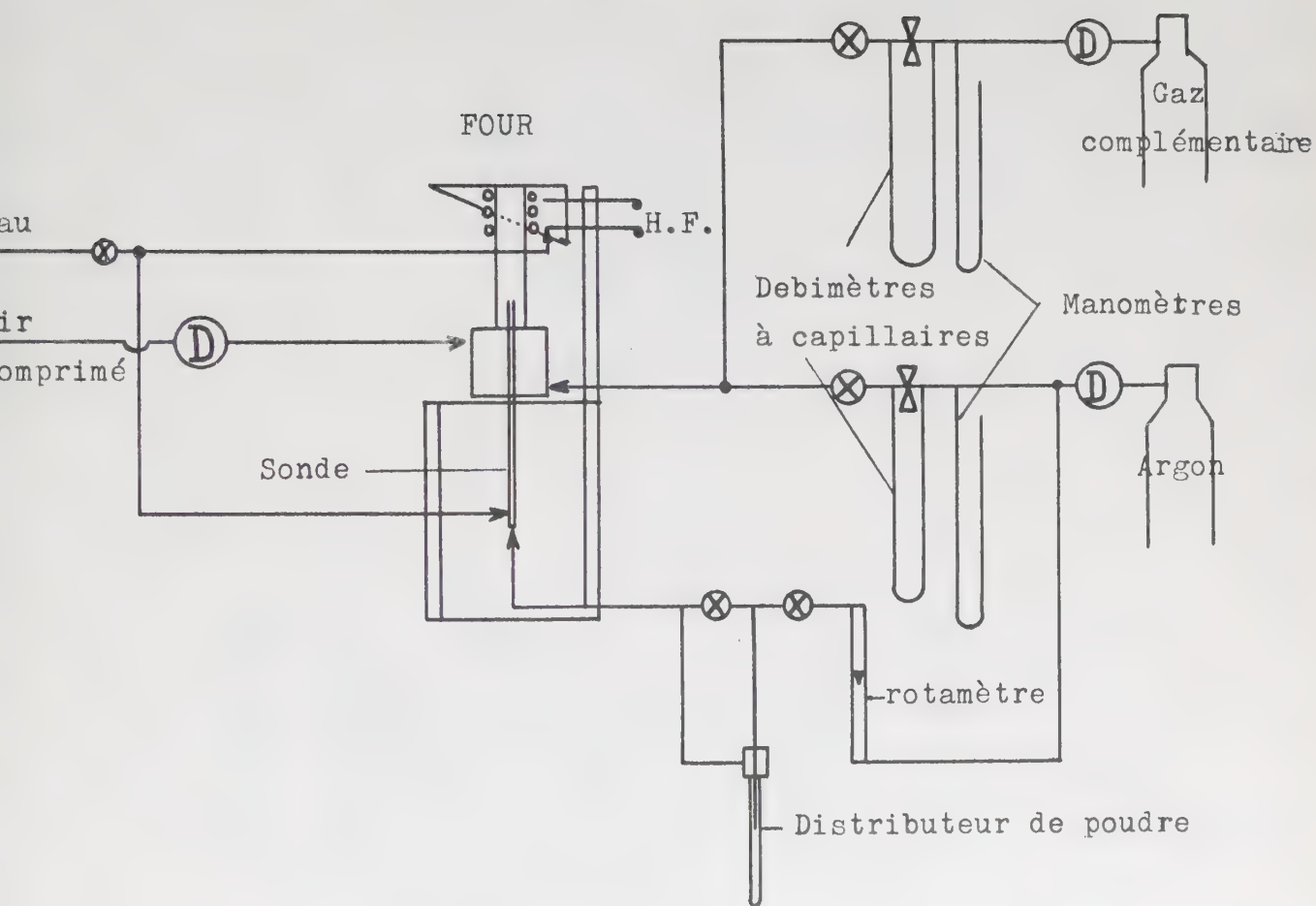


Figure 3

ⓓ : Détendeur

⊗ : Vanne

IMPLANTATION GENERALE



Figure 4

DISPOSITIF DE MESURE DE L'ENTHALPIE DES POUDRES  
APRES TRAITEMENT DANS LE PLASMA

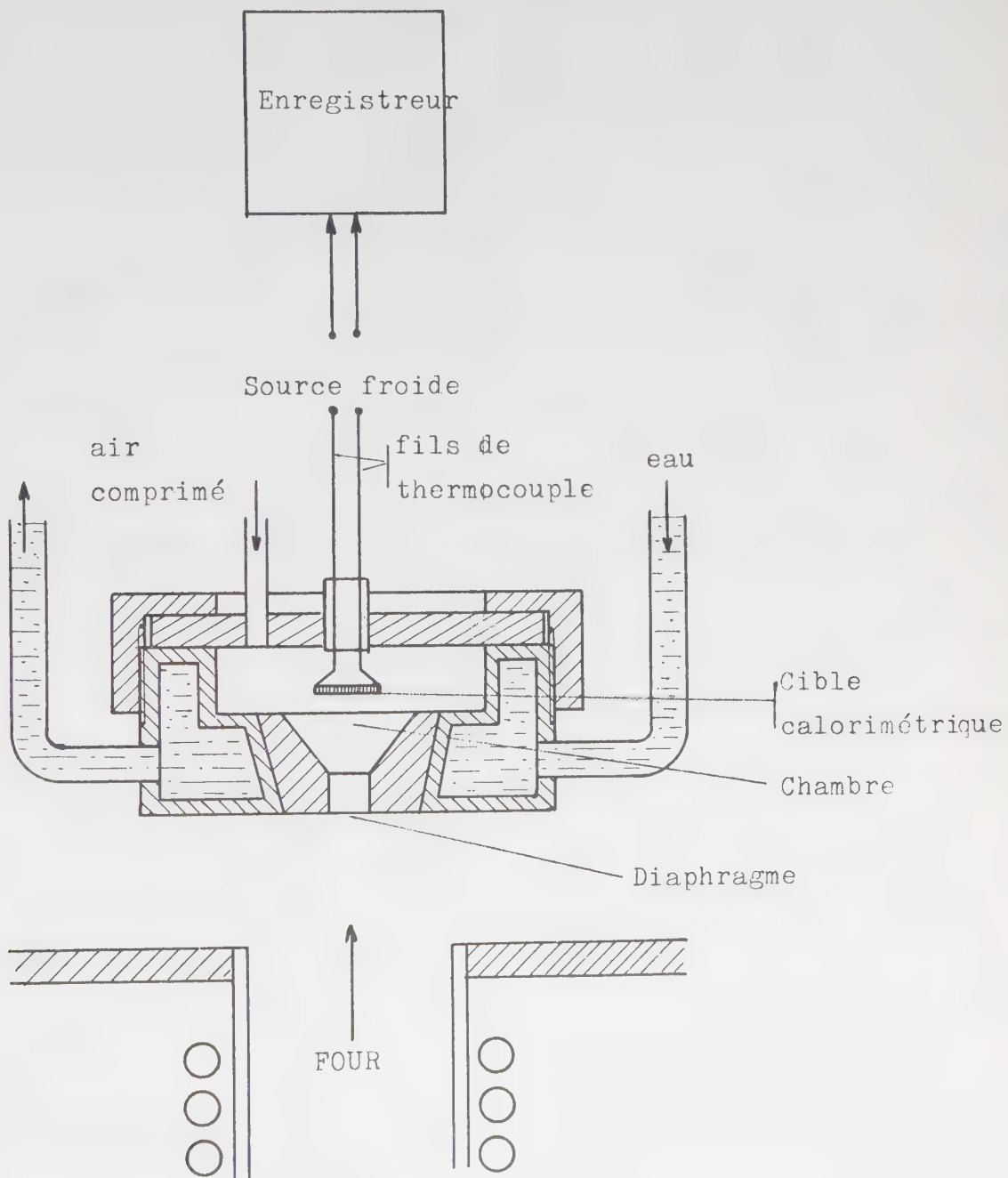






Figure 5

EVAPORATEUR A "BOUGIE" DE SILICE

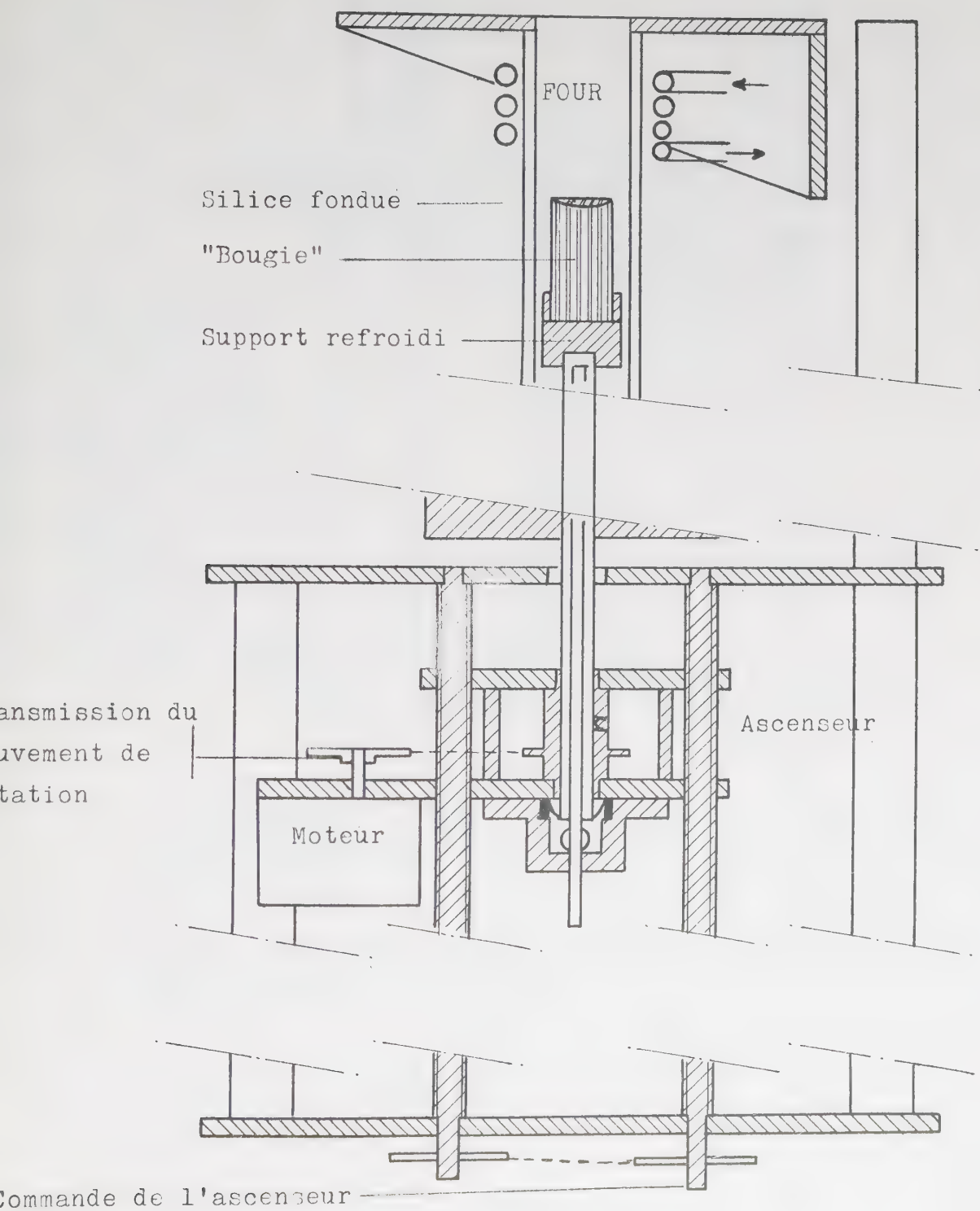
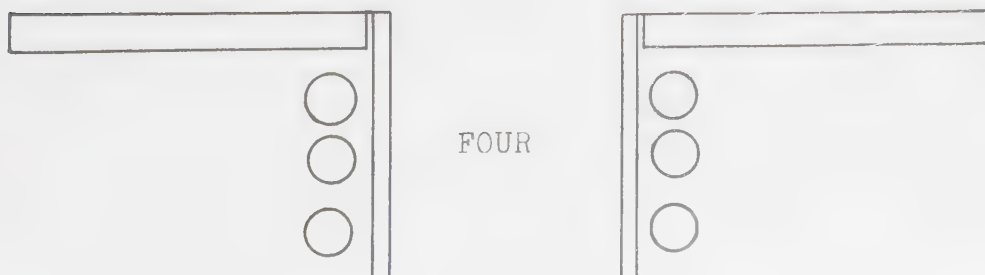
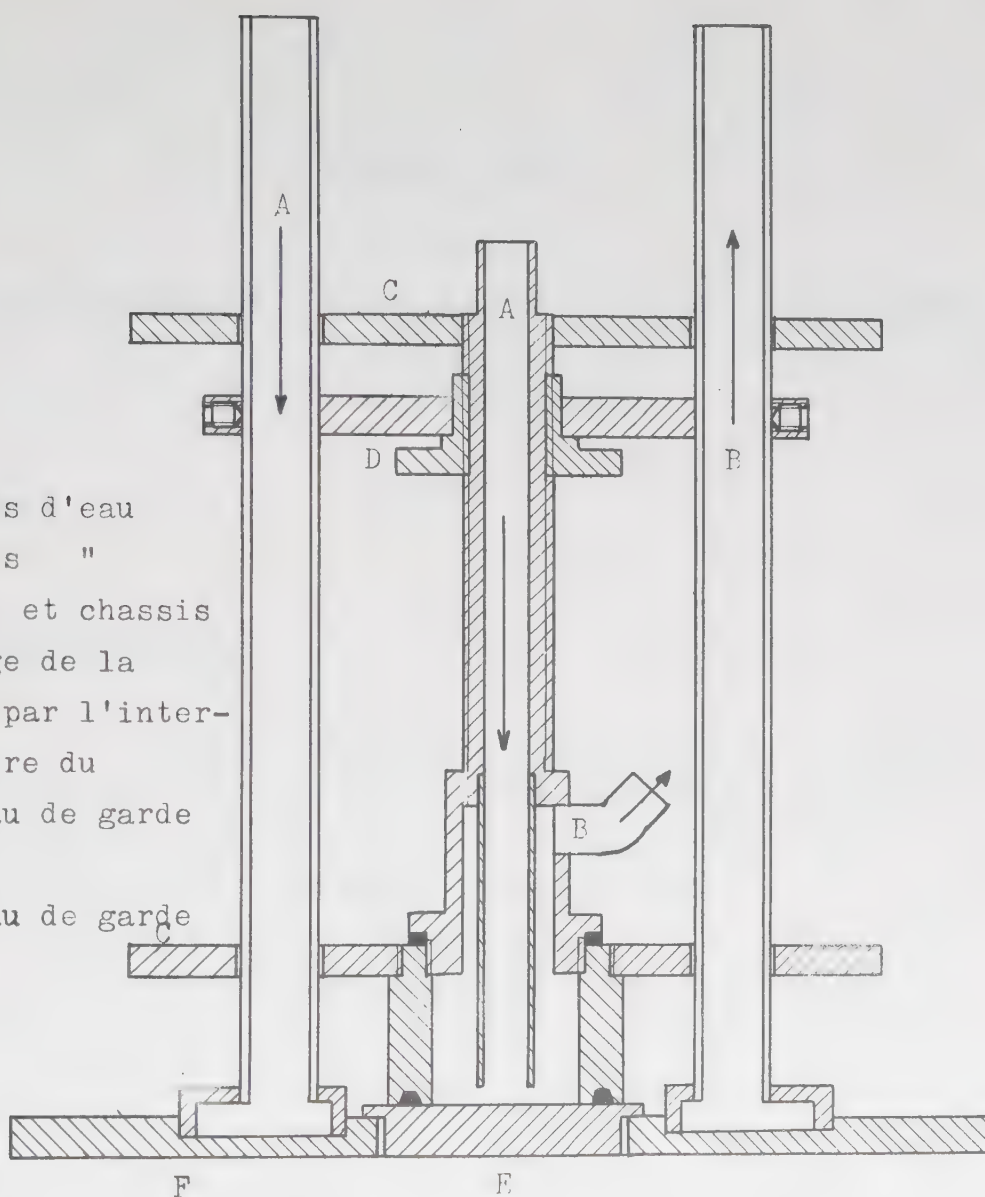




Figure 6

CIBLE - CONDENSEUR

- A : Entrées d'eau
- B : Sorties "
- C : Guides et chassis
- D : Serrage de la  
cible par l'inter-  
médiaire du  
plateau de garde
- E : Cible
- F : Plateau de garde





## DEUXIEME PARTIE

---

# TRAITEMENT THERMIQUE DE POUDRES DANS UN PLASMA

## CHAPITRE I

### II-1-1 INTRODUCTION

L'utilisation des plasmas pour le traitement de matériaux pulvérulents tend, comme nous venons de le voir, à devenir courante. Pourtant, si la littérature abonde en exemples de cette technique, la multiplicité et la complexité des phénomènes qu'elle fait intervenir ne permettent pas, dans la plupart des cas, de relier ces expériences entre elles. Dans un autre ordre d'idées, nous verrons que certains auteurs ont entrepris de rechercher des méthodes de calcul des grandeurs fondamentales de transfert dans les gaz aux températures de plasmas. Mais leurs résultats, qui décrivent des situations théoriques idéales, ne sont pas encore utilisables en pratique, faute de connaître les conditions exactes règnant dans les plasmas réels.

Dans un premier temps, il nous semble donc nécessaire de définir des variables, utilisables pour ce problème,



qui ne soient pas spécifiques d'un appareil déterminé, mais soient en relation la plus directe possible avec le bilan énergétique instantané d'une particule circulant dans un milieu plasma. Au moyen de quelques hypothèses, elles-mêmes fondées sur des résultats expérimentaux, nous écrivons ce bilan d'une façon telle qu'il fasse intervenir ces variables sous forme d'un nombre sans dimension qui caractérise le traitement cherché. Ce nombre constitue un critère à partir duquel on détermine si une transformation peut avoir lieu.

Nous nous efforçons ensuite de mettre en oeuvre des méthodes de mesure des grandeurs qui interviennent dans ce bilan. Ceci nous permet alors d'analyser les variations de ces grandeurs avec les paramètres dont nous disposons et nous conduit à sortir de notre attitude première, qui était purement descriptive, pour proposer un mécanisme qui explique certains effets de résistance à la pénétration de particules dans le plasma.

## II-1 - 2 EXPOSE DU PROBLEME ET HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES

II-1-2-a) Pour décrire le traitement thermique d'un grain traversant le plasma, l'équation de base est celle du bilan différentiel d'enthalpie dans le grain :

- entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , l'augmentation d'enthalpie du grain est :

$$V \rho dH$$





où  $V$  est le volume du grain,  
 $\rho$  sa masse volumique,  
 $H$  l'enthalpie de l'unité de masse du matériau traité.

- Nous écrirons que cette augmentation d'enthalpie est simplement donnée par la différence entre la chaleur reçue du plasma, soit :

$$S \cdot \phi \cdot dt$$

et celle dissipée par rayonnement vers le milieu extérieur, soit :

$$S \cdot \epsilon \cdot \sigma T_S^4 dt$$

d'où

$$\rho \frac{dH}{dt} = s [\phi - \epsilon \sigma T_S^4] \quad (1)$$

$S$  est la surface du grain et  $s = \frac{S}{V}$  est la surface spécifique,

$\phi$  est le flux d'énergie transféré du plasma au grain,

$T_S$  est la température de cette surface,  $\sigma$  la constante de la loi de STEPHAN ( $= 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ W/cm}^2 (\text{°C})^4$ ) et  $\epsilon$  le facteur d'émission totale du matériau.

#### II-1-2 - b) Hypothèse sur $\phi$

Nous avons observé expérimentalement (cf. II.3.1) que le flux  $\phi$  d'énergie transféré du plasma à un solide immobile qui s'y trouve plongé, présente les propriétés suivantes :



- il ne dépend pas de la température superficielle du solide,

- il ne dépend pas de la quantité absolue d'énergie ainsi prélevée au plasma, pour autant que cette énergie prélevée reste inférieure à 35 % de celle fournie au plasma par le générateur à induction,

- sa variation, suivant l'axe du four, présente un palier sur toute la longueur de l'inducteur avec des gradients relativement grands de part et d'autre, surtout en amont. Cette allure est d'autant plus marquée que le débit de gaz est plus petit.

Ce flux  $\Phi$  apparaît donc comme une grandeur caractéristique du milieu-plasma en présence d'un matériau donné : nous le supposons donc constant sur toute la longueur du "four" à plasma, soit :

$$\Phi = 0 \quad \text{pour } x < 0$$

$$\Phi = \text{Cte} \quad \text{pour } 0 < x < x_p$$

$x_p$  est la longueur de l'inducteur.

Nota :

On ne s'occupera pas ici du problème thermique pour  $x > x_p$ . Ce domaine sera étudié dans la 3ème partie, relative aux échanges de chaleur entre le plasma et une cible refroidie.



II-1-2-c) Hypothèses sur les transformations physico-chimiques du grain

Il n'est pas possible d'intégrer l'équation différentielle (1) dans le cas général et nous traiterons successivement des cas particuliers de plus en plus complexes :

- Dans une première étape nous supposerons que le grain n'est le siège d'aucun phénomène de fusion, de vaporisation ou de réaction chimique. Nous admettons de plus que la température est à chaque instant uniforme dans tout le volume du grain.

- Dans une deuxième étape, on tiendra compte des variations d'enthalpie du grain provenant soit d'une fusion soit d'une vaporisation du matériau.

- Puis on considérera le cas d'une réaction chimique, soit endo-, soit exo-thermique, du matériau avec l'un des gaz constituant le plasma.

- Enfin on prendra en considération l'influence sur les phénomènes précédents des éventuels gradients de température à l'intérieur même de chaque grain.





## CHAPITRE II

### II-2-1 LOI DE L'ECHAUFFEMENT D'UN GRAIN DANS LE PLASMA

#### II-2-1- a) Grain ne subissant aucune transformation

Si le grain, introduit dans le plasma, s'échauffe avec une chaleur volumique  $C_p$  constante, l'équation différentielle générale (1) s'écrit :

$$C_{p\rho} \frac{dT}{dt} = s (\phi - \epsilon \sigma T^4) \quad (2)$$

où  $T$  est la température, supposée uniforme dans tout le grain.

Au bout d'un temps infini,  $T$  atteindrait sa valeur-limite  $T_\infty$ , pour laquelle l'énergie reçue du plasma serait égale à celle perdue par rayonnement.

On a :

$$T_\infty = \left( \frac{\phi}{\epsilon \sigma} \right)^{1/4} \quad (3)$$

et l'équation (2) devient :

$$\frac{C_{p\rho}}{s \phi} \cdot \frac{dT}{dt} = 1 - \left( \frac{T}{T_\infty} \right)^4 \quad (4)$$

Nous sommes donc conduits à définir une température réduite :

$$\theta = \frac{T}{T_\infty}$$

et un temps réduit :

$$X = \frac{s \phi}{C_{p\rho} T_\infty} \cdot t \quad (5)$$



N. B. - Nous montrerons plus loin que la vitesse du grain au sein du plasma peut être considérée comme constante et qu'en conséquence, X pourra être également considérée comme une abscisse réduite sur l'axe du four.

L'équation (4) prend alors la forme adimensionnelle :

$$\boxed{\frac{d\theta}{dX} = 1 - \theta^4} \quad (6)$$

L'intégration de cette équation est directe et conduit à la solution :

$$\theta = \frac{1}{4} \text{Log.} \left( \frac{1+X}{1-X} \right) + \frac{1}{2} \text{Arctg} X \quad (7)$$

Comme on peut le voir (sur la figure 1) cette fonction reste indiscernable de la droite  $\theta = X$ , pour des valeurs appréciables de X. [On calcule  $\theta = 0,95 X$  pour  $X \neq 0,5$ ]

Cette remarque sera utilisée plus loin (II-3-3) : si en effet le temps de séjour  $t_p$  du grain dans le plasma est suffisamment court pour que  $X_p$  soit inférieure à cette limite, La température du grain sortant du plasma, est donnée par la relation simple :

$$\boxed{T = \frac{s \cdot \phi}{C_p \rho} \cdot t_p} \quad (8)$$

II-2-1-b) Cas de la fusion du grain (transformation isotherme endo-thermique, sans changement important de volume)

Soit  $T_F$ , la température de fusion du matériau du



traite ; et  $\theta_F$  la température réduite correspondante.

Soit  $\Delta H_F$  l'enthalpie de fusion d'une unité de masse de ce matériau.

Pour calculer le temps  $\Delta t_F$  nécessaire pour fondre le grain entier, il suffit d'appliquer l'équation générale (1) en tenant compte du fait que le flux  $\phi$  et la température  $T_F$  sont constants ; il vient alors :

$$\Delta t_F = \frac{\rho \Delta H_F}{s(\phi - \epsilon \sigma T_F^4)} \quad (9)$$

Cette expression modifiée par l'équation (2) devient :

$$\Delta t_F = \frac{\Delta h_F}{C_P} \left( \frac{dt}{dT} \right)_F$$

qui s'écrit encore en variables réduites :

$$\Delta X_F = \frac{\Delta H_F}{C_P T_\infty} \left( \frac{\partial X}{\partial \theta} \right)_F \quad (10)$$

Comme le montre la figure 1,  $\Delta X_F$ , qui est la "durée réduite de fusion", se détermine graphiquement, connaissant la tangente à la courbe  $\theta = f(X)$ , pour  $X = (X_F)_0$ , c'est-à-dire au commencement de la fusion.

L'état du grain à la sortie du plasma sera fonction des valeurs relatives du temps de séjour réduit  $X_P$  et des temps correspondants au début et à la fin de la fusion :



- Si  $X_p < X_F$ , il n'y a pas fusion.

- Si  $X_{Fo} < X_p < X_{Fl}$ , avec  $X_{Fl} = X_{Fo} + \Delta X_F$   
le grain sort partiellement fondu.

- Si  $X_{Fl} < X_p$ , le grain sort totalement fondu et sa température peut être déterminée en traçant une courbe adimensionnelle décalée de l'abscisse  $\Delta X_{Fl}$  (figure 2) par rapport à la première : en effet, pendant la durée de séjour "excédentaire" ( $X_p - X_{Fl}$ ) la goutte liquide s'échauffe progressivement suivant la même loi adimensionnelle que le grain solide ; il conviendra toutefois de prendre garde au changement de coefficient pour recalculer les variables  $T$  et  $t$ , à partir des variables réduites  $\theta$  et  $X$ , notamment du fait que la chaleur spécifique  $C_p$  n'est pas la même pour le liquide et pour le solide.

#### REMARQUE :

On notera que si la température de fusion  $T_F$  n'est pas trop voisine de la température-limite  $T_\infty$ , plus précisément si

$$\frac{T_F}{T_\infty} < 0,5, \text{ le flux rayonné } \varepsilon \sigma T_F^4 \text{ reste}$$

négligeable devant le flux reçu du plasma et l'équation (10) se simplifie en :

$$\frac{\Delta H_F}{C_p T_\infty} = \Delta X_F, \text{ soit } \Delta t_F = \frac{\rho \Delta H_F}{s \phi} \quad (11)$$

II-2-1 - c) Cas de la vaporisation du grain (transformation isotherme, endo-thermique).

En cas de vaporisation du grain, on ne peut





plus écrire une seule équation globale pour toute la transformation, comme on l'a fait pour la fusion (équation 9), car la surface spécifique  $s = \frac{S}{V}$  du grain évolue.

Remplaçons donc l'équation (9) par sa forme différentielle, pendant le temps  $dt$  :

$$dt_v = \frac{\rho \Delta H_v \cdot dV}{S(\Phi - \epsilon \sigma T^4)} \quad (12)$$

où  $\Delta H_v$  est l'enthalpie de vaporisation de l'unité de masse du matériau, et  $dV$  le volume de grain vaporisé pendant le temps  $dt$ .

- Supposant le grain sphérique, de rayon  $r$  et passant en variables adimensionnelles, l'équation (12) devient :

$$dX_v = \frac{3 \Delta H_v}{C_p T_\infty} \cdot \left( \frac{dX}{d\theta} \right)_v \cdot \frac{dt}{t_0} \quad (13)$$

Du fait de l'augmentation exponentielle de la pression de vapeur avec la température, on peut considérer que la vaporisation du grain ne devient mesurable que si sa température atteint une certaine valeur critique et elle croît rapidement ensuite. On peut donc admettre, sans faire une grosse erreur, que  $\left( \frac{dX}{d\theta} \right)_v$  ne varie pas pendant toute la vaporisation du grain. L'équation (13) s'intègre alors en  $t$  et le temps réduit  $\Delta X_v$  nécessaire à la vaporisation totale du grain est donné par la relation :

$$\Delta X_v = \frac{3 \Delta H_v}{C_p T_\infty} \left( \frac{dX}{d\theta} \right)_v \quad (14)$$



On remarque que cette équation ne diffère de l'équation (10) que par le facteur 3.

#### II-2-1-d) Cas d'une réaction chimique endothermique

Le cas d'une réaction chimique endothermique dans le grain se traiterait d'une façon très analogue à celui de la vaporisation. Etant donné la variation rapide de la vitesse de réaction avec la température, on peut admettre que la transformation totale du grain a lieu dans un petit intervalle de température, et le gradient  $\frac{d\theta}{dx}$  pourra être supposé constant dans cet intervalle.

On obtiendra donc une équation de même forme que les relations (10) et (14).

#### II-2-1-e) Cas d'une réaction exothermique

Dans le cas d'une réaction exothermique (par exemple, combustion de grains d'aluminium dans un plasma d'oxygène pour obtenir une vapeur d'alumine ; cf. IIIème partie), l'évolution du système sera très différente de celle des cas précédents : en effet, ici, la vitesse de réaction n'est plus imposée par un apport limité d'énergie. Cependant, ce type de réaction sera utilisé dans la majorité des cas pour produire une vapeur d'un matériau très réfractaire, et on supposera donc que les produits de la transformation sont éliminés au fur et à mesure de leur formation. Le problème de la vitesse de réaction est alors confondu avec celui de la définition d'une loi de décroissance du rayon de la particule en fonction du temps.

- Soit  $\Delta H_r$ , la chaleur de réaction par unité de masse du matériau initial,

- Soit  $\Delta H'$  la portion de cette chaleur emportée



par les produits de la réaction ; la différence étant fournie, à chaque instant, à la fraction du grain qui n'a pas encore réagi .

La réaction exothermique se traduit alors par un apport supplémentaire de chaleur dans le grain qui s'écrit :

$$- (\Delta H_r - \Delta H') \rho \frac{\partial v}{\partial t}$$

et l'équation différentielle générale (I) du bilan doit être remplacée par :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v H) = S (\phi - \epsilon \sigma T^4) - (\Delta H_r - \Delta H') \rho \frac{\partial v}{\partial t}$$

où H est l'enthalpie par unité de masse dans le grain. On ne fait pas intervenir l'enthalpie  $H''$  du comburant que l'on suppose toujours à la température du grain.  $H''$  est fournie directement par le plasma, c'est-à-dire contenue dans  $\phi$ .

La nouvelle équation s'écrit encore :

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = S [(\phi - \epsilon \sigma T^4) - \rho \cdot (\Delta H_r + H - \Delta H') \frac{\partial r}{\partial t}] \quad (15)$$

Nous allons maintenant étudier différents régimes possibles de combustion, et chercher dans quelles conditions on peut espérer que toute phase solide ou liquide sera totalement éliminée.

- Dans un premier régime de combustion, qui se manifeste à des températures basses, la vitesse de réaction est limitée par des phénomènes de diffusion en phase solide, par exemple la diffusion de  $O_2$  à travers une couche d'oxyde protégeant le métal. Ces processus sont très lents, et vis à vis des temps de séjour dont on dispose dans le





plasma, on peut considérer que la réaction est alors nulle.

- Lorsque la température augmente au-dessus d'une limite que l'on notera arbitrairement  $T_r$ , cette diffusion en phase solide cesse d'être le principal obstacle à la réaction, et, si la température d'ébullition du produit n'est pas atteinte, la vitesse de réaction est alors imposée par la diffusion en phase gazeuse des constituants et produits de cette réaction. On calcule alors dans un système de coordonnées sphériques, une loi de variation du rayon des grains, de la forme :

$$\frac{dr}{dt} = - \frac{A}{r}$$

où A est une constante en première approximation.

En reportant ceci dans l'équation (15) ; on obtient donc :

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = s \left[ (\phi - \epsilon \sigma T^4) + (\Delta H_r + H - \Delta H') \frac{\rho A}{r} \right]$$

(16)

Puisque l'on cherche à éliminer toute trace de phase solide ou liquide, il importe d'observer ce qui se passe lorsque  $r \rightarrow 0$ .

On voit tout de suite que si  $(\Delta H_r + H - \Delta H')$  est négatif, en-dessous d'un certain rayon, la température doit décroître, et lorsqu'elle aura atteint  $T_r$ , la réaction s'arrête pour nous. Ce résultat s'interprète de la façon suivante : l'enthalpie des produits de la réaction, à l'état de vapeur et à la température T du grain, est :

$$\Delta H' + H + H''$$



où  $\Delta H'_v$  est la chaleur de vaporisation de ces produits.

Mais nous avons vu que  $H''$  n'intervient pas dans le bilan ; la condition nécessaire pour une vaporisation complète et directe est alors :

$$\Delta H'_v \leq \Delta H_r$$

Il peut arriver que, dans la période où la température est croissante, cette température approche la température d'ébullition du matériau initial et le régime de combustion se trouve encore modifié : cette fois ce sera, par exemple, la vapeur du métal, émise à une pression voisine de la pression totale, qui brûlera au contact de l'oxygène. Il est délicat de calculer une vitesse de réaction dans ce cas, mais on sait par ailleurs que, dans l'hypothèse de la stabilité de ce mécanisme, on a les relations :

$$T = T_{\text{ébullition}} = \text{Cte} \quad \text{et} \quad \frac{\partial H}{\partial T} = 0$$

L'équation (15) devient alors :

$$\frac{\partial r}{\partial t} = - \frac{\phi - \epsilon \sigma T^4}{\rho (\Delta H_r + H - \Delta H')} \quad (17)$$

Le rapport  $\Delta H_r / \Delta H'$  n'a aucune raison d'être constant, mais par contre, il est indispensable que  $\partial r / \partial t$  soit négatif : il en résulte, cette fois encore, la condition :

$$\begin{aligned} \phi - \epsilon \sigma T^4 &> 0 \\ \text{et} \\ \Delta H_r + H - \Delta H' &> 0 \end{aligned}$$

---

N.B. : L'autre solution, qui consiste à prendre les deux termes négatifs, n'est pas prise en considération, car elle n'a pas de sens physique.



Dans tout ceci, on n'a pas tenu compte du fait que si le produit de la réaction est obtenu dans un état autre que l'état vapeur, il continue à recevoir de l'énergie, comme il a été dit à propos des transformations endothermiques. Il faut alors écrire le bilan global entre l'entrée et la sortie du plasma, bilan qui nous donne l'enthalpie des produits sortants rapportée à la masse du matériau initial :  $H'_p$ . Ce bilan fait intervenir :

- l'enthalpie du matériau initial à l'entrée du four :  $H_o$ ,
- la chaleur de réaction de ce matériau, en supposant qu'il est entièrement consommé :  $\Delta H_r$ ,
- l'enthalpie du comburant, dont on a supposé qu'il est toujours à la température du combustible, qui, rapportée toujours à la masse de combustible, s'écrira :

$$\frac{Cte}{v_o} \int_t^{\Delta t} T \frac{\partial v}{\partial t} dt$$

- la chaleur échangée avec le plasma et perdue sous forme de rayonnement par les grains de combustible, de surface spécifique et de température  $T$ , qui est :

$$\int_t^{\Delta t} s (\phi - \epsilon \sigma T^4) dt$$

- la chaleur échangée de même avec les grains hétérogènes de produit de la réaction, de surface spécifique  $s'$  et de température  $T'$  :

$$\int_t^{\Delta t} s' (\phi - \epsilon \sigma T'^4) dt$$

Soit enfin l'expression complète :

$$H'_p = H_o + \Delta H_r + \frac{Cte}{v_o} \int_t^{\Delta t} T \frac{\partial v}{\partial t} dt + \int_t^{\Delta t} dt [s(\phi - \epsilon \sigma T^4) + s'(\phi - \epsilon \sigma T'^4)]$$



Il est évidemment impossible de calculer cette quantité. Cependant, la discussion précédente nous permet d'affirmer que dans le cas où la chaleur de vaporisation est inférieure à la chaleur de réaction, le produit que l'on veut obtenir se forme directement dans la phase vapeur qui nous intéresse. On est sûr, dans ces conditions, d'avoir éliminé toute trace d'une phase hétérogène, pourvu que le temps de réaction soit inférieur au temps de séjour. On agit alors sur ce temps de réaction en modifiant le diamètre initial des grains : par exemple, si le mécanisme de combustion est le deuxième envisagé plus haut, le temps de réaction totale est de la forme :

$$\Delta t_r = \frac{r_o^2}{2 A} \quad (18)$$

où  $r_o$  est le rayon initial et A la constante définie plus haut.

Les techniques de production de vapeurs d'alumine et de zircone que nous utiliserons dans la troisième partie de ce travail peuvent être considérées comme des applications de ceci.

## II-2-2 GRADIENT DE TEMPERATURE A L'INTERIEUR D'UN GRAIN

Dans les bilans thermiques écrits jusqu'ici, nous avons supposé la température uniforme à l'intérieur des grains. Ceci peut conduire à de grosses erreurs dans le cas des matériaux à faible conductibilité thermique. Nous allons chercher à évaluer les ordres de grandeur des écarts possibles entre les températures superficielles et les températures moyennes des grains.

Soit  $\phi_s$  le flux de chaleur à travers la surface externe d'un grain sphérique de rayon  $r_s$ , et  $\phi(r)$  ce





flux à travers une surface concentrique de rayon  $r$ .

Le bilan de chaleur à travers cette surface de rayon  $r$  s'écrit :

$$\rho C_p \pi r^2 \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} (\pi r^2 \phi(r)) \quad (19)$$

avec :

$$\phi(r) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \quad (20)$$

De ces équations, on extrait l'expression générale du profil de température dans le grain :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\rho C_p}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (21)$$

#### II-2-2- a) Grain ne subissant aucune transformation

Cette condition est réalisée aux basses températures et par conséquent, on peut considérer que le flux  $\phi_s$  est constant à ce niveau.

Dans ces conditions, on peut calculer l'écart en régime permanent entre la température superficielle,  $T_s$ , et la température moyenne,  $T_m$ , qui était seule prise en considération jusqu'ici. En effet,  $\phi_s$  étant constant, on aura, en régime permanent :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_r = \text{Cte} = \frac{\phi_s}{\rho C_p} \cdot \frac{3}{r_o}$$

Ceci, inclus dans l'équation (19) nous donne alors :

$$\phi_r = \phi_s \cdot \frac{r}{r_s}$$



Et enfin, cette expression reportée dans (20) conduit à une formulation du profil de température à un instant donné :

$$T(s) = \frac{\phi_s}{r_s \lambda} \frac{r^2}{2} + Cte$$

Ce profil étant parabolique, on sait que l'écart entre la température superficielle et la température moyenne est égal à 2/3 de l'écart maximum de température, soit :

$$T_s - T_m = \frac{1}{3} \frac{\phi_s}{\lambda} \cdot r_s$$

Si l'on prend, pour base de l'évaluation de cet écart, le flux  $\phi_s = 6\,000 \text{ cal.cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$ , pour une poudre de  $r_s = 25.10^{-4} \text{ cm}$ , (cf.II-3+3) on aboutit à :

$$T_s - T_m = \frac{5}{\lambda}, \text{ } ^\circ\text{C}$$

- On pourra donc négliger cet effet pour des matériaux à conductibilité élevée, c'est-à-dire, supérieure à  $1/50 \text{ cal.cm}^{-1}.\text{sec}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , par exemple dans le cas des métaux.

- Pour des matériaux plus isolants, on peut avoir à en tenir compte : par exemple, l'alumine, avec une valeur moyenne de  $\lambda$  voisine de  $15.10^{-3}$  entre la température ambiante et  $2\,000 \text{ } ^\circ\text{C}$  donne un écart de  $330 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Pour la zircone,  $\lambda = 4,5.10^{-3}$  et cet écart atteint alors  $1\,100 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

---

N.B. : Pour les valeurs des conductibilités thermiques, voir (28).



## II-2-2 - b) Fusion et vaporisation

Lorsque une réaction endothermique s'amorce à l'intérieur du grain, le problème se trouve considérablement compliqué, du fait des changements de propriétés du produit, et il n'est plus possible de donner une solution simple de l'équation (31). Cependant, on peut considérer que, d'une façon générale, la consommation d'une fraction de l'énergie sous forme d'enthalpie de transformation doit diminuer  $\phi(r)$  en tous points intérieurs à la surface isotherme qui délimite la zone en cours de transformation. Par conséquent, l'équation (20) nous dit alors que  $\frac{\partial T}{\partial r}$  est plus faible que dans le cas où il n'y a pas de réaction :

L'évaluation ci-dessus est donc une évaluation de l'écart maximal.

## II-2-3 CONCLUSION

Deux sortes de grandeurs interviennent dans le nombre  $X$  défini plus haut, qui caractérise le traitement thermique susceptible d'être effectué par un plasma sur un matériau donné :

Celles relatives au matériau, à savoir  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $\lambda$ , et  $\epsilon$ , ne posent pas de problème majeur.

Celles relatives à l'emploi qui est fait du plasma, au contraire sont sujettes à l'influence de paramètres nombreux et variés. Et c'est sur ces derniers que nous allons maintenant nous arrêter.



Les paramètres agissant sur le flux  $\phi$  et le temps de séjour  $t_p$  peuvent être, à priori, dénombrés comme suit :

- les paramètres relatifs au four sont :

- . la puissance à l'inducteur :  $Q$ ,
- . les débits de gaz,
- . la nature des gaz utilisés,
- . la géométrie du four,

- les paramètres relatifs au mode d'utilisation sont :

- . la granulométrie de la poudre =  $2r$ ,
- . la vitesse d'injection :  $v_i$ ,
- . la proportion d'énergie prélevée à l'énergie totale dissipée dans l'inducteur.

L'obtention d'informations expérimentales permettant d'évaluer les ordres de grandeur de  $\phi$  et de  $t_p$ , et donc de leurs variations avec tous ces paramètres, constitue la difficulté majeure de cette étude. Nous proposons un certain nombre de méthodes plus ou moins directes, adaptées à l'investigation de tel ou tel paramètre en particulier. Notre effort portera d'abord sur des mesures de transferts thermiques ; en ce qui concerne les temps de séjour, nous ne sommes pas parvenus à les mesurer directement. Des considérations fondées sur l'observation de l'évolution des trajectoires des particules nous font penser que ce temps de séjour doit pouvoir se déduire simplement de la connaissance de la vitesse d'injection.





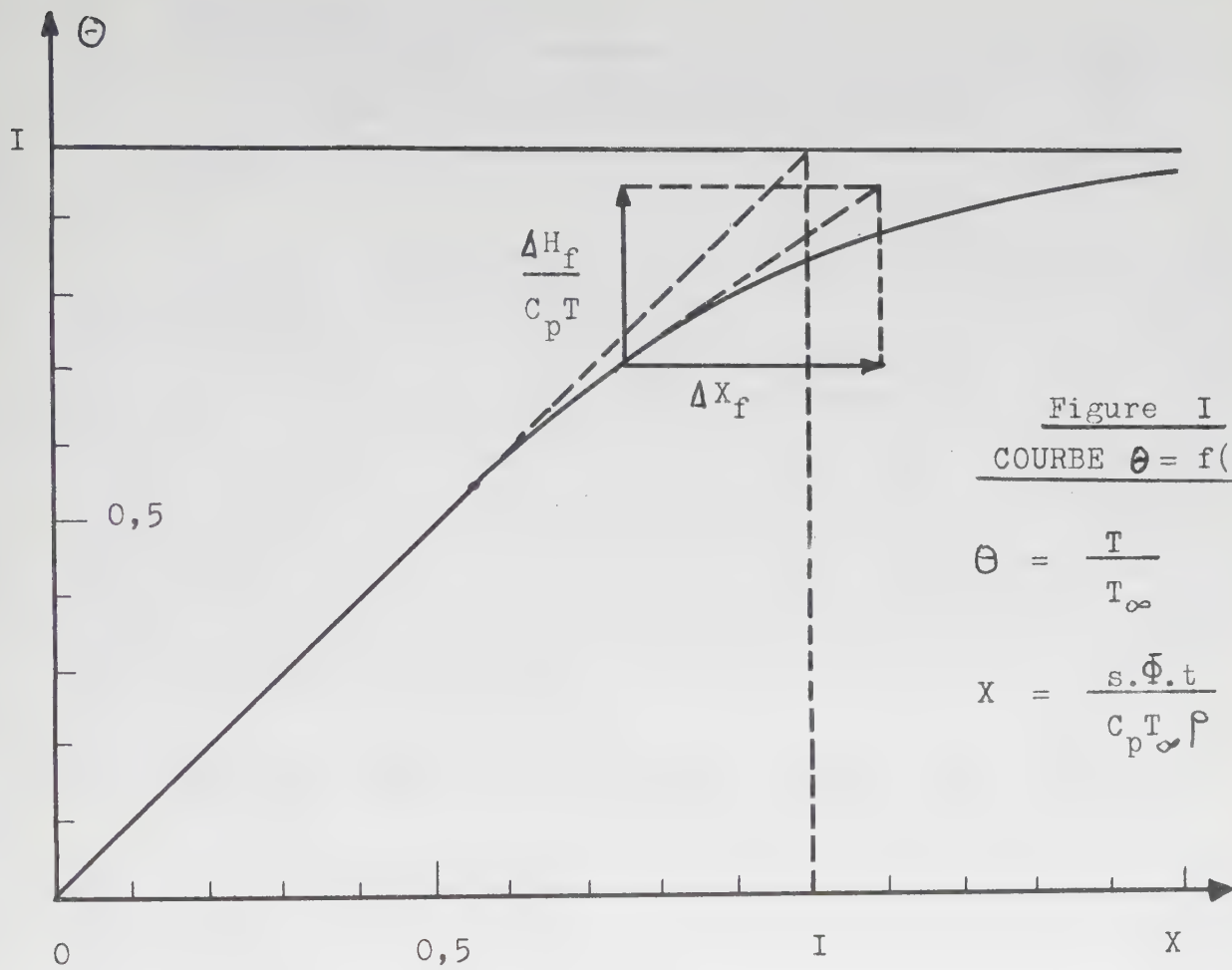


Figure 1  
COURBE  $\Theta = f(X)$

$$\Theta = \frac{T}{T_{\infty}}$$

$$X = \frac{s \cdot \Phi \cdot t}{C_p T_{\infty} \rho}$$

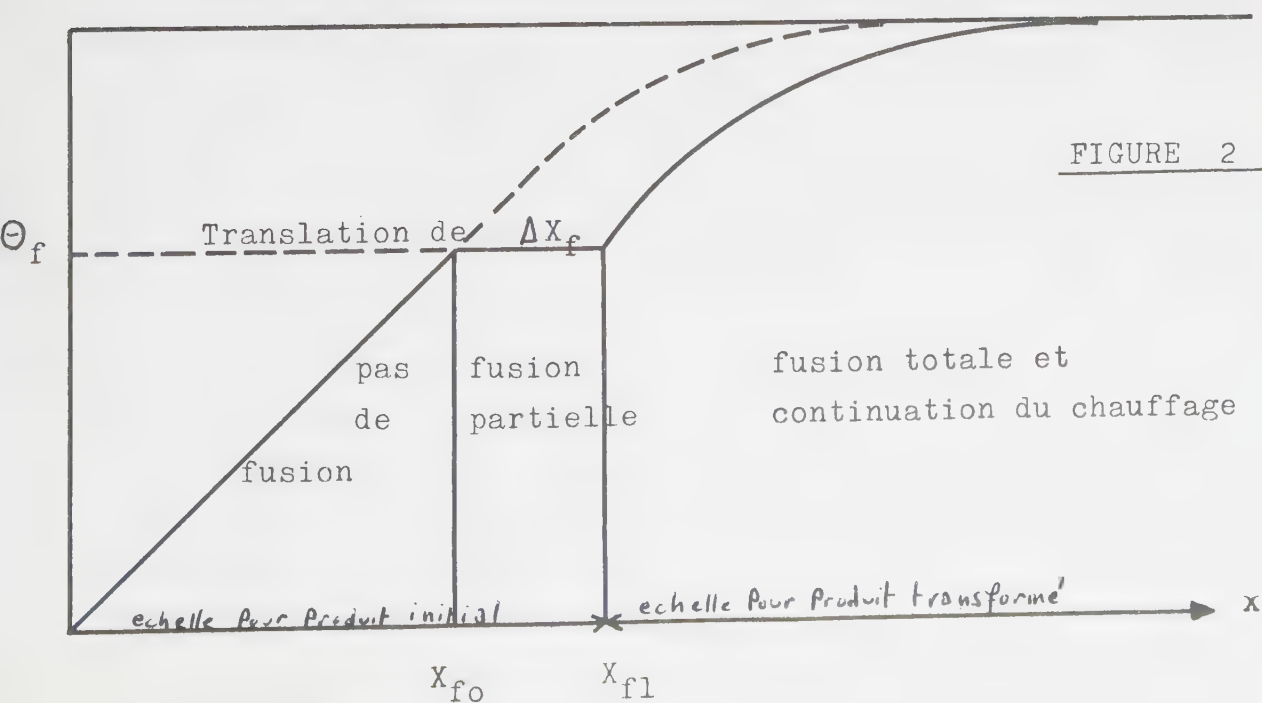


FIGURE 2



## CHAPITRE III

### ETUDE EXPERIMENTALE DES TRANSFERTS THERMIQUES ENTRE LE PLASMA ET UNE PHASE HETEROGENE

Le dénombrement des paramètres qui définissent les conditions d'utilisation d'un four à plasma pour le traitement d'une phase hétérogène fait intervenir deux classes principales, auxquelles correspondent des méthodes de mesure différentes : en ce qui concerne les paramètres relatifs au four proprement dit, il est inutile de compliquer le problème de mesure des transferts par un mouvement du matériau sur lequel porte cette mesure ; l'étude de l'influence de la vitesse des particules et de leurs dimensions se fera ensuite pour des plasmas toujours identiques.

#### II-3-1 ENERGIE TRANSMISE A UN SOLIDE IMMOBILE DANS LE PLASMA

Deux méthodes conduisent à l'évaluation de cette énergie : une méthode locale consiste à mesurer l'énergie rayonnée par un solide infusible plongé dans le plasma, dans des conditions où ce solide est en équilibre entre la chaleur reçue et celle qu'il rayonne ; dans ce cas, on n'est pas maître de la température superficielle du solide. Une autre possibilité consiste à mesurer l'énergie reçue par un solide refroidi ; dans ce cas, il ne peut s'agir que d'une évaluation globale. Ces deux procédés se complètent donc, comme nous allons voir maintenant.

Signalons une particularité du montage expérimental : pour obtenir une géométrie du plasma conforme à celle que l'on observe dans un four travaillant avec injection de poudre (c'est-à-dire présentant une extension limitée vers l'amené du courant gazeux), l'argon n'est pas introduit tangen-



tiellement. Mais dans ces conditions, le tube de silice doit être protégé par un "gainage" d'azote ou d'air comprimé. On a vérifié, par prélèvement au moyen d'une sonde en graphite, qu'au niveau où se font les mesures, les deux gaz ne sont pas mélangés. Ces mesures sont donc obtenues en plasma d'argon pur. Nous n'avons pas pu faire ces mêmes mesures dans un plasma comportant une proportion, si faible soit-elle, d'azote, car soit le matériau testé fond avant que l'équilibre ne soit atteint, soit, s'il s'agit de carbone, on observe des réactions chimiques endothermiques qui faussent cet équilibre (40).

#### II-3-1-a Températures d'équilibre le long d'un barreau de tungstène immobile dans l'axe du plasma

##### - Principe

Une baguette de tungstène immobile, traversant le plasma suivant l'axe du four, est, après un temps suffisamment long, en équilibre thermique. Le bilan en chaque point s'équilibre entre l'énergie reçue et l'énergie rayonnée : la vaporisation d'une très faible quantité de tungstène et la conduction de chaleur dans la baguette donnent en effet des effets thermiques dont nous avons vérifié qu'ils sont négligeables. La mesure, par pyrométrie optique, des températures du tungstène en différents points, permet alors de calculer les flux de chaleur transmis localement par le plasma à la baguette.

##### - Résultats

Ils sont présentés sous forme de profils de flux de chaleur. On a repéré sur le dessin des courbes, l'emplacement de l'inducteur (cf p. 1. I).



On remarque que ces profils présentent un palier au niveau de l'inducteur, et ceci est d'autant plus accentué que les débits de gaz sont faibles et la puissance élevée.

#### II-3-1-b Energie totale transmise à un tube refroidi, axial au plasma

##### - Principe

Dans le montage précédent, on remplace la baguette de tungstène par un tube de cuivre, refroidi par circulation d'eau. Cette fois le bilan thermique de l'eau de refroidissement nous donne un débit calorifique correspondant à l'intégrale du flux mesuré plus haut sur la surface du tube immergée dans le plasma.

Dans cette série d'expériences, on a fait varier la puissance dissipée dans l'inducteur, et le débit d'argon.

##### - Résultats

Les résultats sont présentés sous forme de courbes qui reproduisent les variations du débit calorifique à travers le tube en fonction de la puissance  $Q$  pour différents débits d'argon dans le four. (cf pl. II). Le diamètre du tube est de 5 mm.

Ces courbes montrent que, dans le domaine de variation des paramètres compatible avec la stabilité du plasma, et les performances du générateur :





- le débit calorifique précité varie linéairement avec la puissance, suivant une loi qui serait de la forme :  $A.Q + B$ , où A et B sont des constantes.

- A puissance constante, ce débit de chaleur augmente lorsque le débit d'argon diminue, ce dernier effet étant d'ailleurs assez peu sensible.

Par ailleurs, une remarque nous semble intéressante à propos de ces expériences :

- le tube de cuivre, qui était initialement propre et poli mécaniquement, s'est trouvé noirci à la longue, probablement par une oxydation superficielle. Pour contrôler l'influence de ce changement de l'état de surface, nous avons repris les mesures pour 20 l/mn, avec ce tube noirci : il ne semble pas que ceci ait introduit de modification sensible. On peut donc penser que la contribution du rayonnement au transfert total n'est pas importante.

#### II-3-1-c Comparaison des valeurs absolues obtenues dans les mesures précédentes

L'intégration graphique de la courbe II de la planche I, sachant que la tige de tungstène a un diamètre de 2 mm, conduit à un débit calorifique reçu par cette tige de 165 cal/sec.

Le tableau ci-après traduit la comparaison de ce résultat avec ceux obtenus, dans des conditions de puissance et débit d'argon similaires, avec des tubes froids. Nous avons testé des tubes respectivement de 3 et de 5 mm de diamètre, pour vérifier que la comparaison n'est pas faussée par les différences de proportionnalité entre l'énergie captée



et l'énergie dissipée dans l'inducteur.

| échantillon                          | tube 5mm | tube 3mm | tungstène 2mm |
|--------------------------------------|----------|----------|---------------|
| puissance inducteur (cal/sec)        | 1250     | 1325     | 1270          |
| débit calorifique ( " )              | 427      | 232      | 165           |
| <u>débit calorifique</u><br>diamètre | 85       | 77,5     | 82,5          |
| débit d'argon : 20 l/mn              |          |          |               |

Cette comparaison aboutit aux résultats suivants :

- les flux de chaleur entre le plasma et l'échantillon semblent peu sensibles à la température superficielle de celui-ci,

- la proportion d'énergie captée par l'échantillon peut atteindre 35 % de l'énergie totale sans diminution sensible de ces flux

Cette limite de 35 % est fixée par la nécessité de maintenir un niveau d'énergie suffisant dans le plasma pour qu'il reste stable.

#### II-3-2 MESURES D'ENTHALPIE DES POUDRES APRES TRAITEMENT

La cible calorimétrique utilisée pour ces mesures est décrite en (I-2). Le four est monté avec un inducteur de 3 spires sur un diamètre de 45 mm.

Une seule puissance à l'inducteur a été utilisée :  $Q = 1\,990$  cal/sec.



Le gaz est un mélange de 40 l/mn d'argon et 6 l/mn d'azote auquel s'ajoute le débit de transport qui varie entre 1 et 9 l/mn d'argon. A ces débits de transport correspondent, avec une sonde d'injection de 1 mm de diamètre, des vitesses entre 20 et 180 m/sec. Pour maintenir un plasma stable, la distance de la sonde à l'inducteur a été portée à 4 cm, comptés à partir de la spire inférieure.

### II-3-2-a Essais préliminaires

Nous avons dit que la condition impérative pour la validité de ces mesures est que la cible capte tous les grains qui la frappent.

Il est possible de contrôler si cette condition est remplie en examinant si des poudres se déposent dans la chambre, ailleurs que sur la cible. La géométrie de l'ensemble est en effet telle que tout grain entrant dans cette chambre doit obligatoirement frapper la cible. On a ainsi constaté que de l'alumine de 150 microns injectée à la vitesse de 20 m/sec. ne reste pas en totalité sur la cible.

Ceci a déterminé le choix que nous avons fait des produits expérimentés, qui sont de l'alumine de 52  $\mu$ , et de 35  $\mu$ .

### II-3-2-b Résultats

#### - Alumine 52 microns,

Toutes choses égales par ailleurs, nous avons fait varier la vitesse d'injection entre 60 m/sec (vitesse optimale définie plus loin, et en-dessous de laquelle la



poudre ne pénétre pas dans la chambre) et 190 m/sec (le plasma est instable au-dessus de cette vitesse). On voit sur la courbe de la planche III, qui représente la variation de l'enthalpie spécifique des produits sortants, notée  $H_p$  avec cette vitesse, que  $H_p$  est une fonction décroissante de la vitesse entre 60 et 160 m/sec. Pour des vitesses supérieures, la chaleur des poudres n'est plus suffisante, et le collage sur la cible n'est plus réalisé : les poids de dépôt mesurés sont alors plus faibles qu'en réalité et l'enthalpie spécifique déduite est trop élevée ; les mesures n'ont donc plus de signification dans cette zone.

On a porté sur le graphique précédent deux horizontales qui correspondent approximativement à l'enthalpie de l'alumine ayant juste la température de fusion ( $2\ 050^{\circ}\text{C}$ ) et à l'enthalpie de l'alumine complètement fondue. Il semble alors que le collage cesse d'être efficace lorsque le produit n'est plus fondu. Par ailleurs, on voit que pour la vitesse optimale, l'alumine est totalement fondue, ce qui coïncide avec des résultats obtenus en matière de tirage de monocristaux, par J. REBOUX (29).

#### - Alumine 35 microns

Cette poudre de  $35\mu$  a fait l'objet des mêmes mesures que celle de  $52\mu$ , dans les mêmes conditions. Les résultats sont également portés sur la planche III. On remarque que la dispersion de ces points expérimentaux est beaucoup plus grande que dans le cas précédent : cela est dû au fait que pour cette dimension de grains, la proportion de particules entrant dans la chambre de mesure à la quantité totale de particules émises devient très faible, et les poids mesurés





sont donc très faibles également. Nous avons essayé une poudre de  $22\mu$ , et observé dans ce cas qu'aucun dépôt ne se forme sur la cible. (A ce propos, voir II-4).

- Au sujet de la précision de ces mesures, il semble que l'erreur principale soit due à la pesée qui porte sur des poids de l'ordre de 0,7 à 4 mg. On estime à  $\pm 0,1$  mg cette erreur, qui se traduit par une imprécision de 15 % sur les mesures de  $H_p$  dans les cas les plus défavorables.

### II-3-3 DISCUSSION

Nous sommes maintenant en mesure de mieux décrire le traitement thermique que subit un grain d'alumine.

#### II-3-3-a Température limite

Nous rappelons la définition de  $T_\infty$  telle qu'elle a été utilisée au chapitre II : c'est la température limite qu'atteindrait une particule séjournant dans le plasma pendant un temps infini, et qui traduit l'équilibre thermique de cette particule entre l'énergie que lui fournit le plasma et l'énergie qu'elle perd par rayonnement, d'où la relation :

$$T_\infty = \left( \frac{\Phi}{\epsilon \sigma} \right)^{1/4}$$

Pour situer l'ordre de grandeur de  $T_\infty$  dans le cas de nos expériences, nous en cherchons une limite inférieure : pour cela, on peut, à partir des mesures de  $H_p$  et en négligeant les pertes par rayonnement, calculer



des valeurs de  $\Phi$ , qui ne peuvent qu'être inférieures ou égales aux valeurs réelles. Ce calcul est détaillé plus loin ; considérons seulement ici la valeur de  $H_p$  qui nous donne le flux le plus faible ; on obtient alors la valeur de  $5\,200\text{ cal/cm}^2\text{ sec.}$ , valeur dont on est sûr qu'elle borne inférieurement l'ensemble des flux observés au cours de nos expériences.

Ce flux correspond à l'émission du corps noir à  $8\,000\text{ °K}$  et cette température constitue alors une limite inférieure des valeurs de  $T_\infty$  dans nos expériences.

#### II-3-3-b Flux de transfert

Nous avons calculé plus haut la fonction générale (6) donnant l'évolution de la température réduite du grain  $\theta = \frac{T}{T_\infty}$  en fonction du temps réduit :

$$X = \frac{s\phi t}{C_p \rho T_\infty}$$

Et nous avons montré que cette fonction est indiscernable, à 5 % près, de la droite  $\theta = X$ , tant que  $X$ , ou  $\theta$ , reste inférieur à 0,5. Avec  $T_\infty > 8\,000\text{ °K}$ , nous sommes largement en-dessous de cette limite ; cela signifie, que, dans ces conditions, l'énergie perdue par rayonnement est négligeable, et l'enthalpie reçue par les grains s'écrit :

$$H_p = \frac{s\phi}{\rho} t_p$$

Cette expression n'est qu'une variante de l'équation (8).

Nous montrerons au prochain chapitre (cf. II-4) que la vitesse des grains à travers le plasma est pratique-



ment constante, et égale à la vitesse d'injection  $v_i$ . Le temps de séjour,  $t_p$  est alors :

$$t_p = \frac{x_p}{v_i}$$

où  $x_p$  est la longueur du plasma.

Soit enfin :

$$\phi = \frac{\rho H v_i}{s x_p}$$

$x_p$  évaluée à partir des expériences (II-3-1-a) est de l'ordre de 4 cm, et la masse spécifique de l'alumine est de 3,96 g/cm<sup>3</sup>.

A l'aide des mesures d'enthalpie  $H_p$  présentées au paragraphe précédent, nous avons calculé les flux  $\phi$ , pour des grains de 52 et 35 microns, injectés à des vitesses variables. Les résultats de ces calculs sont donnés sur la planche IV qui figure les variations de  $\phi$  en fonction de  $v_i$  :

- Les points obtenus pour les deux granulométries ne sont pas significativement différents : la dimension des particules intervient donc bien par la surface spécifique, comme prévu.

- On remarque que  $\phi$  est une fonction significativement croissante de  $v_i$ . Le domaine de variations de  $v_i$  qu'autorise notre appareil est trop étroit pour que l'on puisse déterminer avec précision cette fonction, qui semble être de la forme :

$$\phi = \text{Cte } (v_i)^{0,65 \pm 0,15}$$



On retrouve donc ici l'allure de la fonction générale qui intervient dans les phénomènes de transfert de chaleur par convection en régime turbulent, fonction que l'on pourrait mettre sous la forme adimensionnelle suivante :

$$Nu = Cte (Re)^{0,65 \pm 0,15}$$

Si nous rappelons les études de l'influence de la puissance dissipée à l'inducteur, dont nous avons dit qu'elle intervient linéairement, et du débit de gaz, qui lui n'intervient que très peu, nous avons une description assez complète de l'évolution du traitement thermique suivant les différents paramètres. Il reste cependant un facteur très important : la nature du gaz constitutif du plasma. C'est ce que nous allons considérer maintenant.

### II-3-3-c Nature chimique du plasma

En ce qui concerne l'influence de la nature du plasma, on ne peut actuellement rien dire de très général : il semble en effet que le transfert d'énergie soit lié à la diffusion d'espèces activées vers la surface du solide, beaucoup plus qu'aux systèmes classiques de conduction et convection. (L'énergie rayonnée reste faible même dans ces conditions, si on en juge par l'indifférence totale des résultats expérimentaux décrits en (II-3-1-b) à la propreté des surfaces réceptrices). L'efficacité du transport d'énergie est donc liée à l'efficacité catalytique de la surface, à l'énergie, à la diffusivité et aux concentrations des espèces en question dans le plasma, et à leur stabilité. C'est ainsi que l'azote pour sa forte chaleur de dissociation et l'hydrogène pour ses diffusivités élevées, donnent tous deux des flux élevés ; l'argon au contraire, présente une efficacité qui peut aller jusque 5 fois plus faible (30).





Par ailleurs, nous avons parlé plus haut de coefficient de convection, et les variations de  $\phi$  avec la vitesse montrent bien que les conditions hydro-dynamiques régnant dans le plasma vont, elles aussi, jouer un rôle.

Nous n'avons pratiquement pas abordé cet ensemble de problèmes, qui font d'ailleurs l'objet de nombreux travaux : ainsi, AMDUR et ses collaborateurs (31 à 34) utilisent des mesures sur des faisceaux moléculaires pour établir les potentiels intermoléculaires à des températures supérieures à 5 000 °K.

Les potentiels ainsi obtenus sont utilisés par MASON et ses collaborateurs (35 à 37) pour déterminer les intégrales de collision à ces hautes températures, pour chaque gaz étudié. A partir de ces intégrales, les propriétés de transfert peuvent être calculées d'une façon relativement simple. L'application de ces méthodes d'approche, qui sont très rigoureuses, est limitée à chaque substance en particulier ; et l'on conçoit l'utilité de méthodes de prédiction des grandeurs de transfert fondées sur des propriétés physico-chimiques connues de ces substances. Dans cette optique, MATHUR et THODOS (38 et 39) ont proposé des méthodes générales pour la recherche des viscosités, conductivités et diffusivités de gaz à des températures pouvant atteindre 10 000 °K, leurs résultats semblent cohérents avec ceux obtenus par MASON.



# PLANCHE I

## PROFILS D'ENERGIE RAYONNEE PAR UNE TIGE DE TUNGSTENE AXIALE AU FOUR

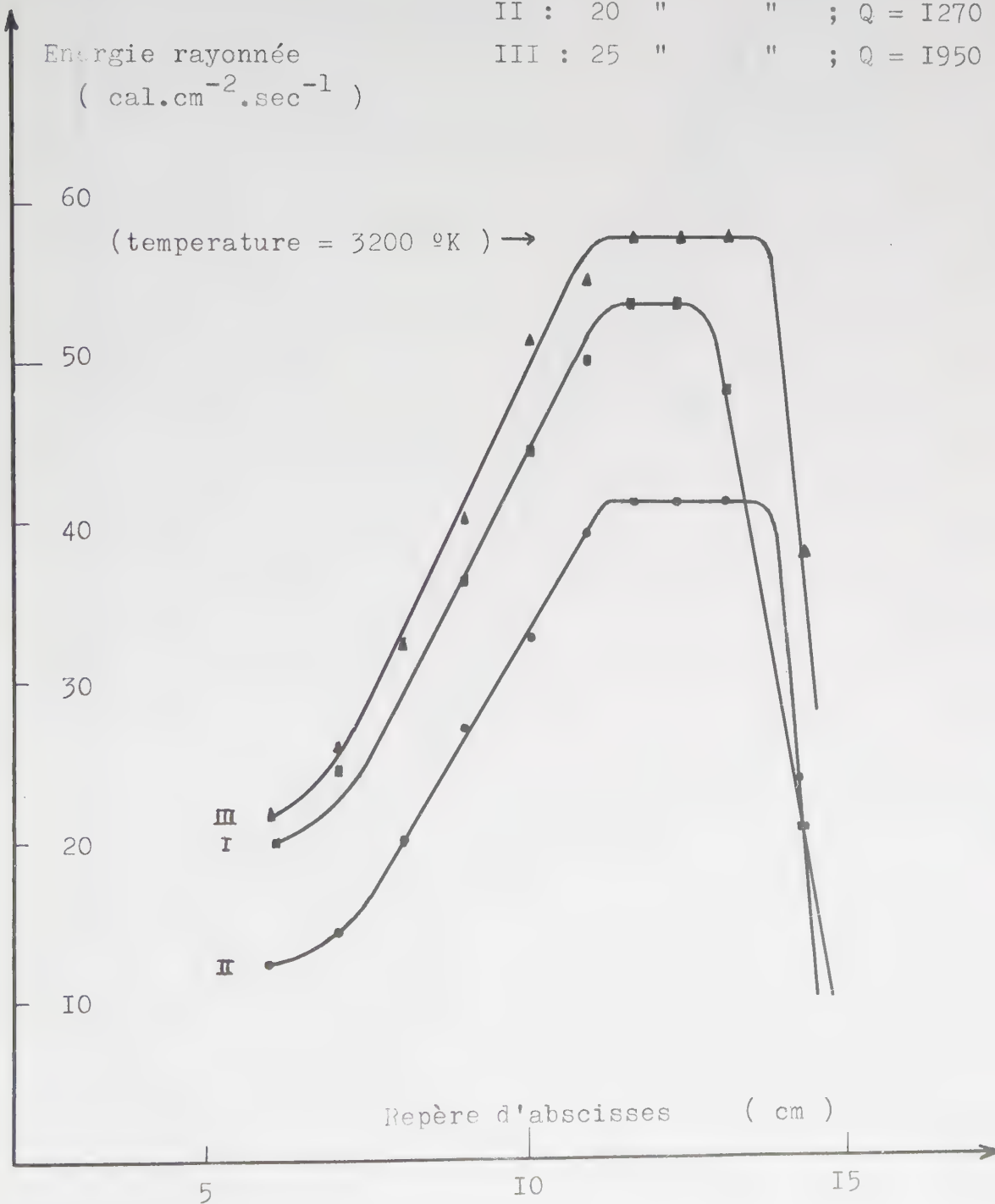
I : 40 l/mn. d'argon ; Q = 1950

II : 20 " " ; Q = 1270 cal/s

III : 25 " " ; Q = 1950 "

Energie rayonnée  
( cal.cm<sup>-2</sup>.sec<sup>-1</sup> )

(temperature = 3200 °K ) →



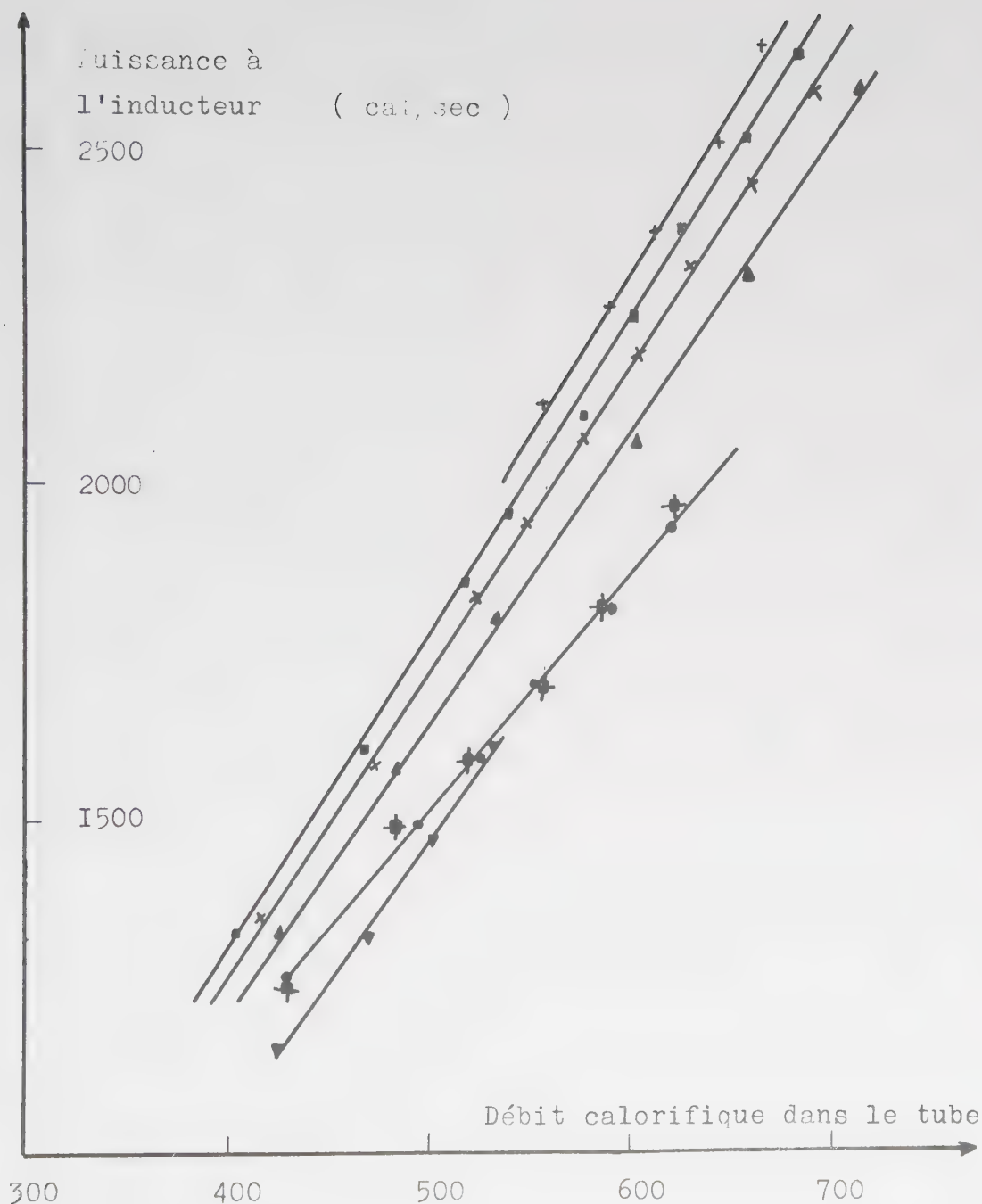
Repère d'abscisses ( cm )

Position de l'inducteur





# PLANCHE II

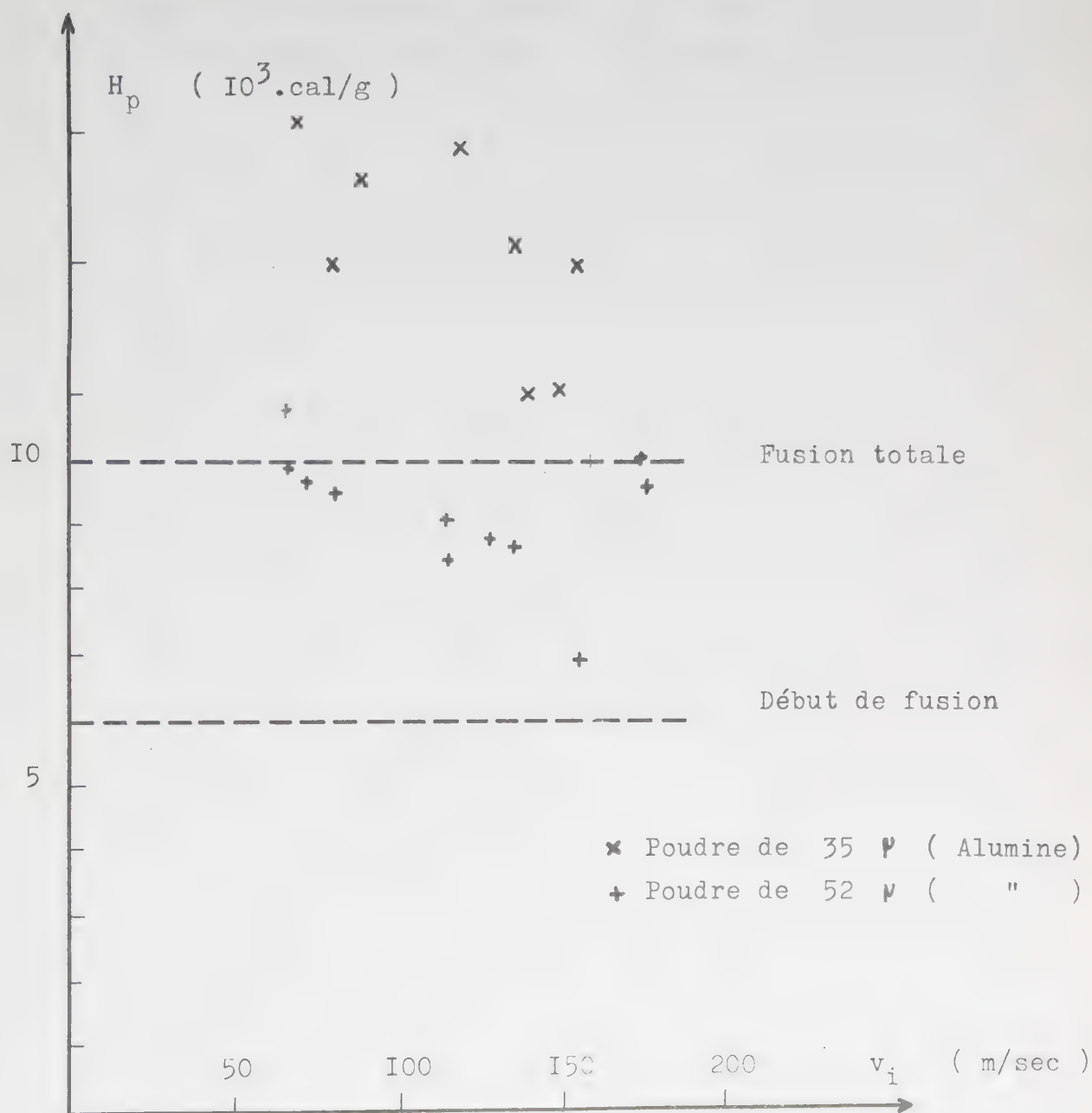


- 35 L/mn d'argon
- × 30 " "
- ▲ 25 " "
- 20 " "
- ▼ 15 " "
- \* 20 " (tube noirci)
- + 40 " "

ENERGIE TOTALE FOURNIE A UN  
TUBE REFROIDI AXIAL AU PLASMA



# PLANCHE III



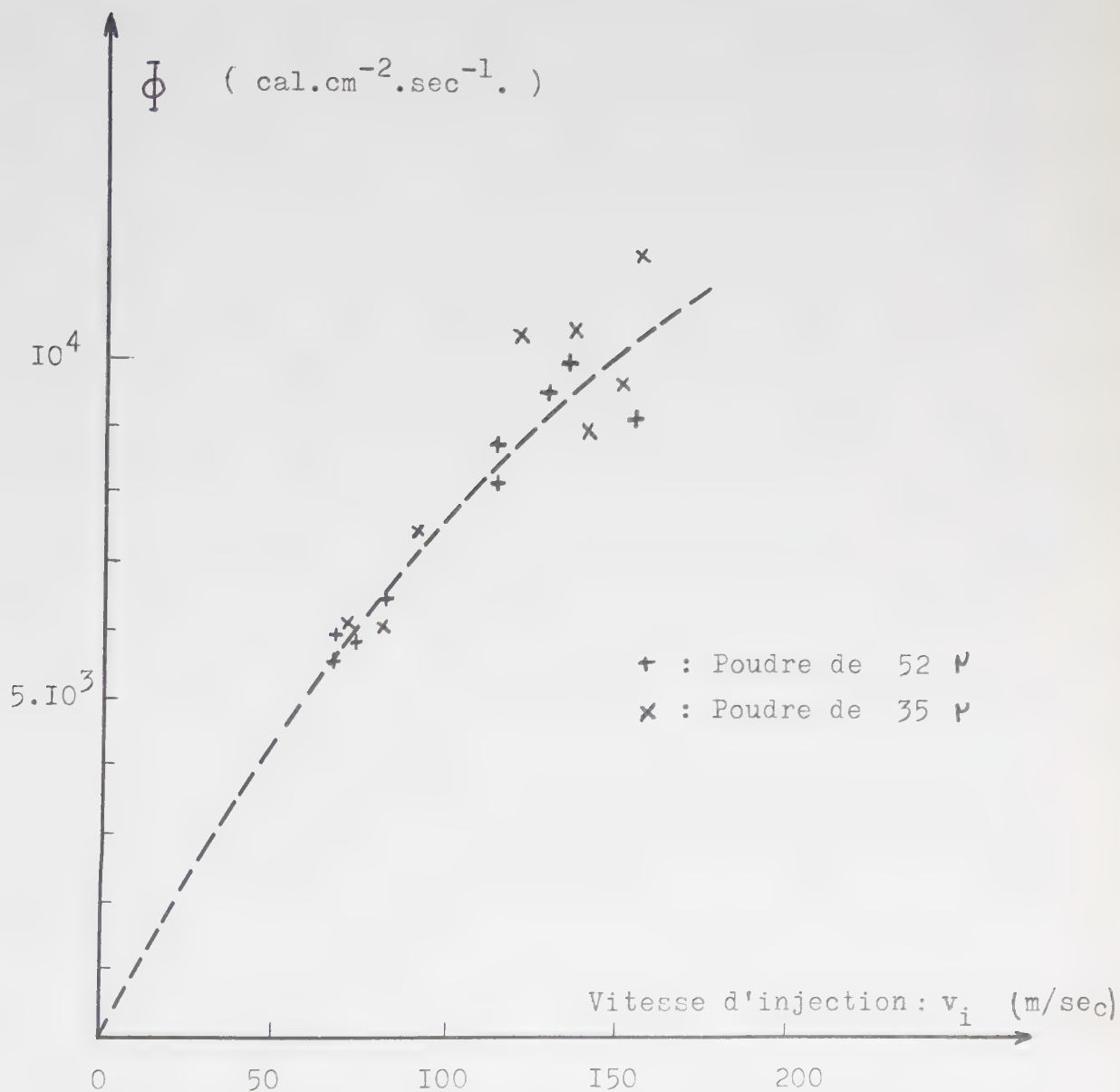
MESURES D'ENTHALPIE DES POUDRES (  $H_p$  ) APRES TRAITEMENT  
 DANS LE PLASMA EN FONCTION DE LA VITESSE D'INJECTION (  $v_i$  )





PLANCHE IV

FLUX DE TRANSFERT DE CHALEUR ( $\Phi$ ) ENTRE LE PLASMA ET  
LES PARTICULES EN FONCTION DE LA VITESSE DE CES PARTICULES





## CHAPITRE IV

### ETUDE DES TRAJECTOIRES DES PARTICULES DANS LE PLASMA

Nous ne possédons aucune information relative à ces trajectoires, autre que la vitesse d'injection d'une part, et la dispersion du jet de poudre observable à la sortie du four d'autre part. Cependant, nous avons remarqué au cours de nos essais que le plasma oppose à la pénétration des particules une résistance qui semble d'autant plus grande que la poudre est plus fine. D'autres chercheurs, travaillant sur des appareils identiques, constatent des phénomènes analogues (41).

Cette résistance ne peut être vaincue qu'en donnant aux particules une énergie cinétique suffisante. A défaut de celle-ci, la poudre ne traverse pas réellement le plasma mais est déviée, et circule dans le four le long des parois. L'efficacité est mauvaise et inégalement répartie entre les grains. De plus, ces grains se collent au tube de silice et provoquent une fragilisation de celui-ci au choc thermique, ou un abaissement de sa résistivité. Bref, ceci constitue des conditions de travail tout à fait anormales. A l'opposé, une vitesse trop forte des grains diminue le temps de séjour, et nous avons vu que cette diminution n'est pas compensée par l'augmentation de  $\phi$  avec la vitesse ; donc ici encore, l'efficacité diminue. Il doit alors exister un optimum de fonctionnement pour lequel le traitement thermique sera le plus élevé possible, compatible avec une déviation raisonnable du jet de poudre.

#### II-4-1 ETUDE EXPERIMENTALE

##### II-4-1-a Principe

Nous avons expérimenté l'effet décrit plus haut de la façon suivante :



Imaginons une cible refroidie, d'un diamètre voisin de celui du tube de silice, placée à peu de distance de l'orifice du four, perpendiculairement à son axe (figure 1 - planche I). Si, toutes choses égales par ailleurs, nous augmentons la vitesse d'injection  $v_i$  en partant de vitesses très faibles, nous observons les phénomènes suivants :

- Pour des vitesses faibles, la cible ne reçoit pratiquement rien ; les grains suivent des trajectoires schématisées par la courbe (I) sur le dessin, et, soit se collent sur le tube de silice, soit sortent du four trop loin de l'axe pour avoir la possibilité de frapper la cible.

- Au fur et à mesure que  $v_i$  augmente, on observe que la tache que forment les produits collés à la paroi de silice se rapproche de l'orifice du four ; lorsqu'elle l'atteint, la trajectoire des grains est approximativement (II), et la vitesse d'injection correspondante représente la limite inférieure pour un fonctionnement normal de l'appareil.

- A ce niveau, le nombre d'impacts sur la cible augmente très rapidement avec  $v_i$  jusqu'à atteindre sa valeur maximale lorsque toutes les particules viennent frapper la cible (trajectoire III).

Supposons que les particules restent collées sur la cible : on peut alors étudier ces phénomènes en mesurant le rendement en dépôt, c'est-à-dire le rapport du poids de poudre déposé au poids de poudre émis, pendant un temps donné, pour des vitesses et des granulométries variables. En réalité, comme nous avons déjà eu l'occasion de le voir



pour les mesures d'enthalpie de ces particules, la probabilité pour un grain de rester collé sur une cible dépend du fait qu'il est plus ou moins bien fondu, donc du traitement qu'il a subi. Il en résulte que lorsque le nombre d'impacts aura atteint sa valeur maximale, si la vitesse  $v_i$  continue de croître, le rendement doit diminuer du fait d'un traitement thermique qui perd de son efficacité. Les courbes de rendement présentent donc un maximum, qui définit cet optimum de fonctionnement que nous recherchons.

N.B. :

Les valeurs absolues des rendements ne doivent pas être prises en considération, car elles dépendent de cette probabilité de collage impossible à interpréter : au contraire, les variations relatives de ce rendement avant le maximum, sont significatives des trajectoires suivies par les grains et c'est ce qui nous intéresse.

#### II-4-1-b Résultats expérimentaux

Suivant le principe décrit précédemment, nous avons mesuré les rendements en dépôt en fonction de la vitesse d'injection, pour de l'alumine de granulométrie variable.

Les conditions d'utilisation du four sont les mêmes que pour la mesure de l'enthalpie des particules, (chapitre II-3-2) avec le même injecteur et le même mélange gazeux.

- On dispose de lots de poudres calibrées de la façon suivante :





|                          |       |                |   |           |
|--------------------------|-------|----------------|---|-----------|
| entre 130 et 150 microns | ;     | diamètre moyen | : | 140 $\mu$ |
| " 63 et 80               | " ; " | "              | : | 75 $\mu$  |
| " 45 et 60               | " ; " | "              | : | 52 $\mu$  |
| " 27 et 40               | " ; " | "              | : | 35 $\mu$  |
| " 16 et 27               | " ; " | "              | : | 22 $\mu$  |

N.B. :

La détermination du diamètre moyen est faite par comptage sous microscope.

- La cible utilisée est le condenseur décrit en (I.3.c) ; la surface réceptrice est brute de tournage ; la distance de cette surface à la section de sortie du four est de 3 cm. Pour éviter que le dépôt obtenu ne se décolle, on travaille avec des débits de poudre faibles, de l'ordre de 70 mg/mn. Dans ces conditions, en effet, la quantité de matière déposée est trop faible pour qu'il puisse s'y développer des tensions importantes.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes donnant :

- le rendement en fonction de  $v_1$  pour une granulométrie constante (voir planches II et III).
- la vitesse optimale, c'est-à-dire, celle correspondant au rendement maximal, en fonction de  $1/r$ . (voir planche IV). On remarque que cette dernière courbe est une droite passant par l'origine. Cette vitesse optimale, que nous noterons  $v_1$  est donc proportionnelle à l'inverse du diamètre des grains, c'est-à-dire encore à leur surface spécifique.



## II-4-2 INTERPRETATION ; FORCES DE THERMOPHORESE

Le résultat que nous venons d'énoncer est particulièrement intéressant, car il ne peut être le fait que de forces proportionnelles au rayon des particules, comme nous le montrerons au paragraphe 4-2-c. Or les forces de ce type sont soit des forces d'interaction gaz-solide en régime visqueux, c'est-à-dire les forces de frottement en régime de STOKES, soit des forces radiométriques, lorsque la dimension des grains est grande devant le libre parcours moyen des molécules du gaz, noté  $\ell$ . Nous ne pensons pas que les forces de frottement jouent ici un grand rôle, car le jet de poudre est accompagné, sur un trajet qui est d'ailleurs très court, par le jet de gaz de transport.

### II-4-2-a Rappel de notions sur les forces radiométriques

Les forces radiométriques sont exercées par un gaz sur tout objet chauffé non uniformément : dans le cas d'un aérosol, elles peuvent être dues soit à un gradient de température dans le gaz, soit à une illumination des particules sur un seul côté. Bien que les deux phénomènes s'ajoutent ici, c'est surtout le gradient de température qui doit agir, car la puissance rayonnée ne semble pas suffisante pour donner un effet sensible dans les conditions où nous opérons. Dans ce cas la force a reçu le nom de "thermophorèse". Comme dans toutes les interactions gaz-solide, le mécanisme de cette thermophorèse est imposé par le rapport du rayon des grains au libre parcours moyen  $r/\ell$ .

Si  $r$  est inférieur à  $\ell$ , la force est le résultat de chocs de molécules ayant une vitesse moyenne différente des deux côtés opposés. Si  $r_a$  est le gradient de



température dans le gaz, elle a pour expression (42-43).

$$F_T = - \frac{\pi p l r^2 \Gamma_a}{2T}$$

où  $p$  est la pression, en supposant un coefficient d'accommodation égal à un.

Si  $r$  est très supérieur à  $l$ , le mécanisme est plus compliqué : imaginons par exemple une paroi chauffée non uniformément, en contact avec un gaz ; dans la couche de gaz adjacente à la paroi existe pratiquement le même gradient tangentiel de température. Si la température est plus élevée à gauche, les molécules de gaz frappant un élément de surface venant de la gauche ont une vitesse moyenne plus élevée que celles qui viennent de la droite. La paroi reçoit donc une impulsion vers la droite, et inversement, ceci détermine un mouvement du gaz vers la gauche, c'est-à-dire, vers les températures élevées.

La nature de cet écoulement radiométrique est essentiellement différente d'un écoulement visqueux normal : en effet ici, la vitesse du gaz est maximale à une distance  $l$  de la surface et décroît avec la distance. La force agissant sur le corps est alors dirigée en sens inverse de l'écoulement, vers les basses températures. Si  $\Gamma_r$  est le gradient de température dans une particule sphérique, l'expression de cette force agissant sur la particule est, d'une façon la plus générale (44) :

$$F_T = - \frac{3\pi n^2 r R T_i}{pM}$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $n$  la viscosité et



M la masse moléculaire du gaz.

Lorsque  $r_i$  est dû à un gradient de température dans le gaz  $r_a$ , EPSTEIN propose une formulation de  $F_T$  en fonction de  $r_a$  (45) :

$$F_T = - \frac{9\pi\lambda_a}{2\lambda_a + \lambda_i} \frac{n^2 r_a}{\rho_a T}$$

où  $\lambda_a$  et  $\lambda_i$  sont respectivement les conductibilités thermiques dans le gaz et dans la particule, et  $\rho_a$  la densité du gaz.

Cette expression est valable en l'absence de courants de convection et si on néglige la chaleur rayonnée par la particule. Elle a été vérifiée expérimentalement par ROSENBLATT et LA MER (46).

Dans les conditions normales, ces forces sont très faibles ; par exemple, un grain de 1 micron placé dans un champ thermique de 50°C/cm, subit une force de  $10^{-8}$  dynes. Dans le four à plasma que nous utilisons, on estime que les gradients de température sont de l'ordre de  $10^4$  à  $5 \cdot 10^4$  °C/cm ; l'extrapolation de l'équation d'EPSTEIN conduirait dans ce cas à une force de  $10^{-5}$  dynes, soit 10 000 fois la force de pesanteur. Ceci, en ne tenant pas compte de l'augmentation de la viscosité avec la température, ni des niveaux de température élevés...

En fait, il est tout à fait impossible, dans l'état actuel des connaissances sur les plasmas, de calculer même un ordre de grandeur de la force exercée sur chaque particule. Nous retiendrons seulement que cette force peut être grande ici, comparée à n'importe quelle autre force pouvant éventuellement agir sur le grain au sein du plasma.





#### II-4-2-b Application au traitement de nos résultats - temps de séjour

Les rayons des grains que nous utilisons sont toujours supérieurs au libre parcours moyen des molécules à pression atmosphérique, même aux températures élevées du plasma. Nous ferons donc l'hypothèse suivant laquelle les forces de thermophorèse sont, comme dans l'équation d'EPSTEIN, proportionnelles au rayon du grain soit :

$$F_T = - Cte.r.f(T)$$

où  $f(T)$  est une fonction du profil de température, qui dépend en outre du gaz et du produit traité.

Soient  $v_x$  et  $v_y$  les vitesses axiale et transversale d'une particule entrant dans le plasma, au point de coordonnées  $x$  suivant l'axe du four, et  $y$  perpendiculairement à cet axe.

Les variations de ces vitesses dues aux forces ci-dessus s'écrivent :

$$\frac{1}{2} \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\partial^2 v_x}{\partial x} = - Cte.r.f(x,y)$$

$$\frac{1}{2} \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{\partial^2 v_y}{\partial y} = - Cte.r.g(x,y)$$

où  $f(x,y)$  et  $g(x,y)$  sont des fonctions de  $x$  et de  $y$  seuls, pour un plasma et un produit donnés.

Ces expressions intégrées deviennent :

$$\Delta (v_x^2) = - Cte. \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\rho} \Delta [F(x,y)]$$

$$\Delta (v_y^2) = - Cte. \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\rho} \Delta [G(x,y)]$$



où  $F(x,y)$  et  $G(x,y)$  sont les intégrales des fonctions  $f$  et  $g$  sur un parcours déterminé.

Cherchons à établir une relation entre le temps de séjour et la vitesse d'injection  $v_i$  ; connaissant la forme géométrique de l'ensemble : injecteur-four-cible , (figure 2, planche I) nous avons schématisé la trajectoire limite d'une particule qui frappe la cible. On remarque que le rapport des vitesses  $v_y$ ,  $v_x$  représenté par la tangente de l'angle de déviation  $\phi$ , ne peut pas dépasser ici  $1,5/7 \approx 0,2$ .

Par ailleurs, on va chercher une relation approchée entre les fonctions  $F$  et  $G$  définies plus haut, c'est-à-dire entre  $\Delta(v_x^2)$  et  $\Delta(v_y^2)$ . Pour cela, on peut schématiser l'allure des fonctions  $f(x, y = 0)$  et  $g(x = Cte, y)$  comme il est fait sur la figure 3 de la planche I : on voit que les intégrales de ces fonctions sur une trajectoire qui suit d'assez près la direction  $x$ , vont être tout à fait différentes : le grain entrant dans le plasma recevra suivant  $x$  deux impulsions, l'une qui le freine à l'entrée, l'autre qui l'accélère à la sortie. Au contraire, suivant  $y$ , il sera l'objet d'une force latérale permanente pendant tout son parcours dans le plasma. Supposons, pour fixer des idées, que le rapport de ces fonctions soit au plus égal au rapport du rayon du four à sa longueur, ce qui est raisonnable ; on écrit alors puisque  $v_y$  est nul à l'origine :

$$\Delta(v_x^2) \leq \frac{1}{4} \Delta[v_y^2] = \frac{1}{4} v_y^2$$

Soit compte tenu de la valeur  $\tan \phi : 0,2$

$$\Delta[v_x^2] = 0,01 v_x^2$$



soit encore :

$$\Delta v_x = 0,005 v_x$$

Nous parvenons à cette conclusion importante que la force suffisante pour dévier la trajectoire d'une particule d'environ  $12^\circ$  ne modifie le module de sa vitesse axiale que d'environ 0,5 % ; tous les grains qui atteignent la cible ont donc traversé le plasma avec une vitesse constante et égale à leur vitesse d'injection  $v_i$ . Le temps de séjour des grains dans le plasma est donc simplement donné par la relation :

$$t_p = \frac{\Delta x}{v_i}$$

où  $\Delta x$  est la longueur de l'inducteur.

#### II-4-2-c Interprétation des conditions optimales

Dans nos expériences, nous avons fait varier le rayon des grains , toutes choses restant égales par ailleurs ; et nous avons recherché les vitesses d'injection pour lesquelles la dispersion du jet de poudre par le plasma est une constante : cette dispersion se traduit par un certain diamètre de la "tache" formée par le dépôt de la poudre sur une cible dont la position géométrique est constante.

Pour calculer la surface de la tache, nous rappelons l'équation définissant  $v_y$  obtenue précédemment:

$$-\Delta[v_y^2] = v_y^2 = - \text{Cte.} \frac{1}{r^2} \Delta(G)$$



Si  $\Delta x$  est la distance séparant la cible et un point moyen du plasma, le temps mis par un grain pour parcourir cette distance est :

$$t = \Delta x / v_i$$

et la surface de la tache est alors :

$$\pi \cdot (v_y \cdot t)^2 = \pi \cdot \text{Cte} \cdot \Delta(G) \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\Delta x^2}{v_i^2} = \text{Cte} \cdot \frac{1}{r^2 \cdot v_i^2}$$

Si la surface de la cible est limitée, le rapport de la surface de la cible à la surface de la tache définit un rendement "géométrique" des impacts, qui est égal à 1 lorsque ces deux surfaces sont confondues.

La valeur maximale du rendement géométrique est donc atteinte pour des vitesses d'injection, notées  $v_1$ , de la forme :

$$v_1 = \frac{\text{Cte}}{r}$$

Si la vitesse d'injection continue de croître, ce rendement géométrique ne varie plus, mais c'est la "probabilité de collage des grains qui diminue du fait d'une enthalpie spécifique des grains plus faible : le rendement global en dépôt présente donc un maximum, qui correspond à la plus faible valeur de  $v_1$  pour laquelle le rendement géométrique maximum est atteint, c'est-à-dire  $v_1$

L'équation définissant  $v_1$  montre alors que cette vitesse est bien proportionnelle à l'inverse du rayon des grains, comme nous avons observé expérimentalement.





# PLANCHE I

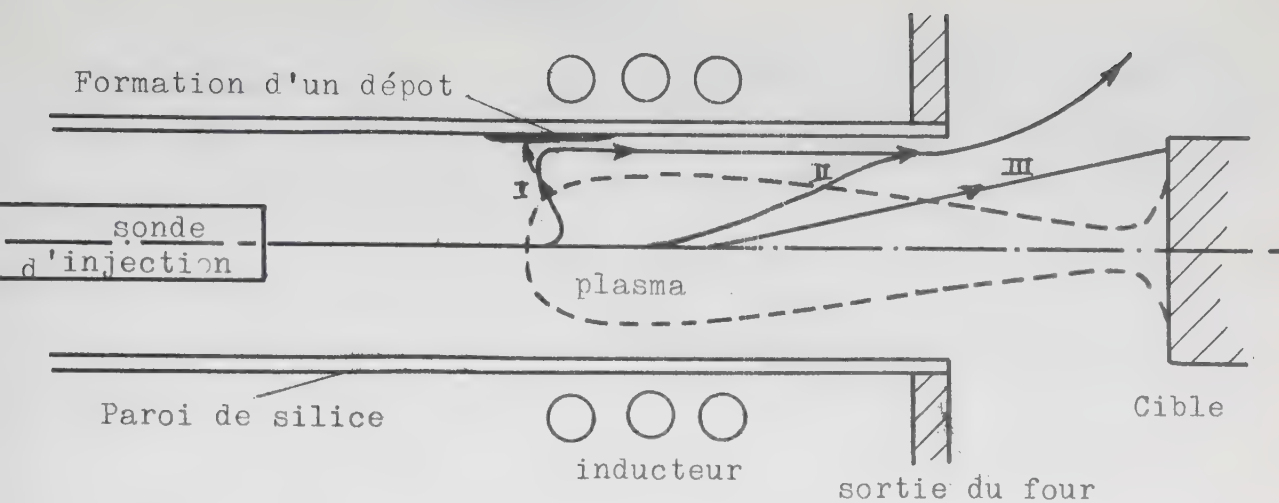


FIGURE I

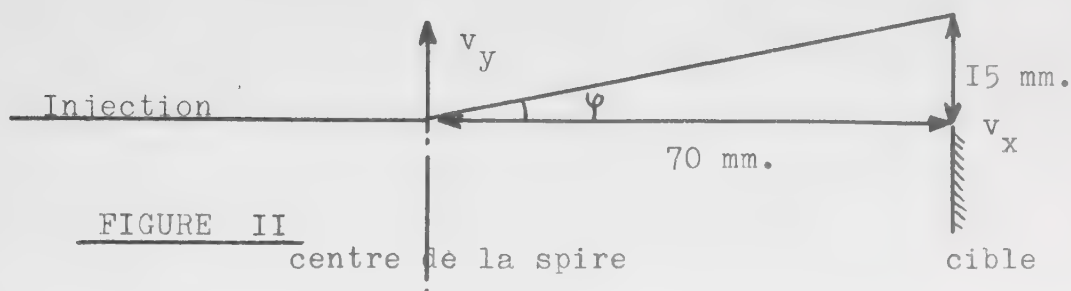


FIGURE II

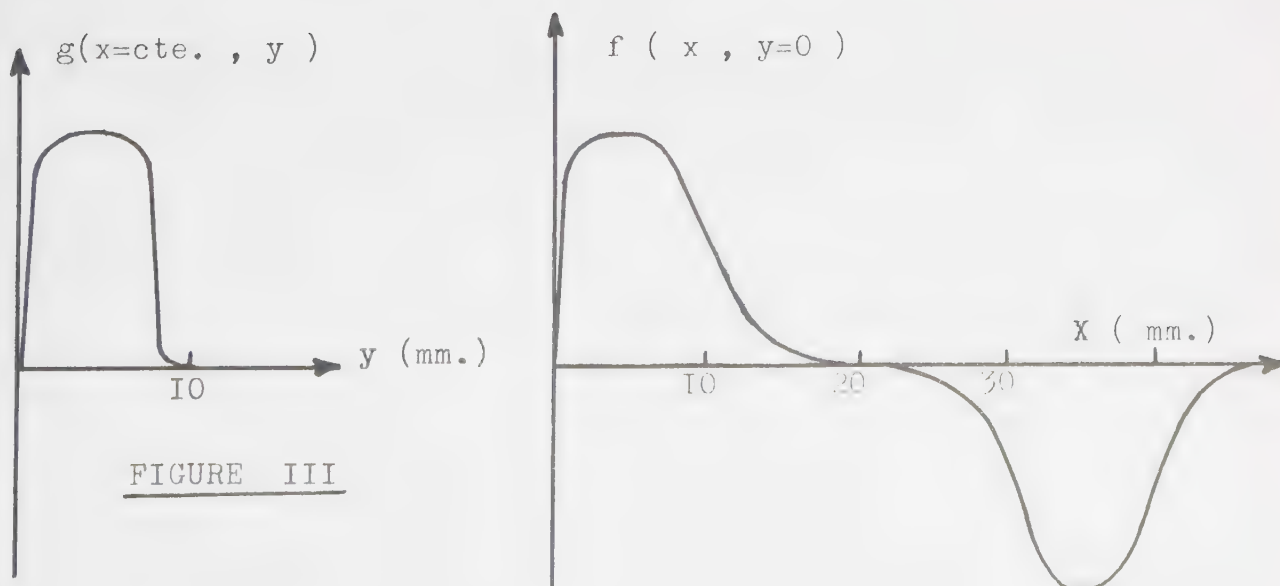


FIGURE III



PLANCHE II

RENDEMENT EN DEPOT EN FONCTION DE  
LA VITESSE D'INJECTION DE LA POUDRE

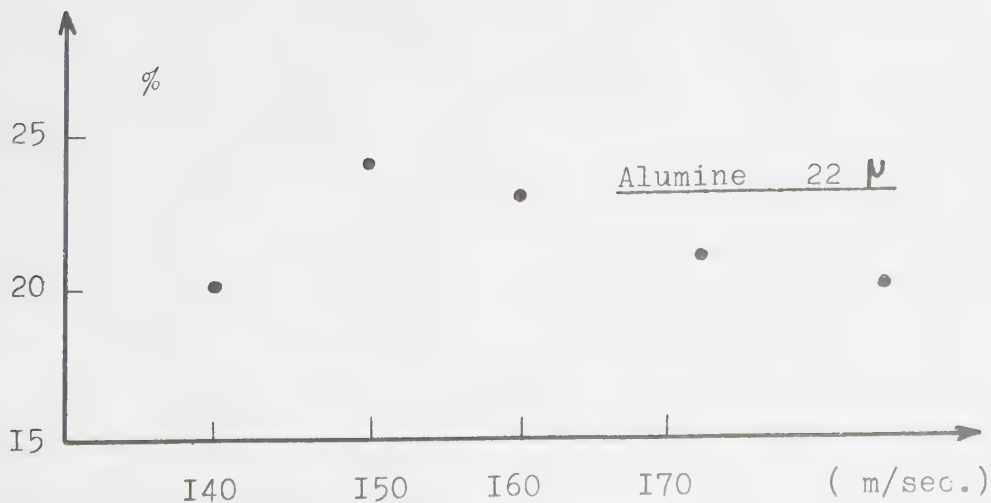
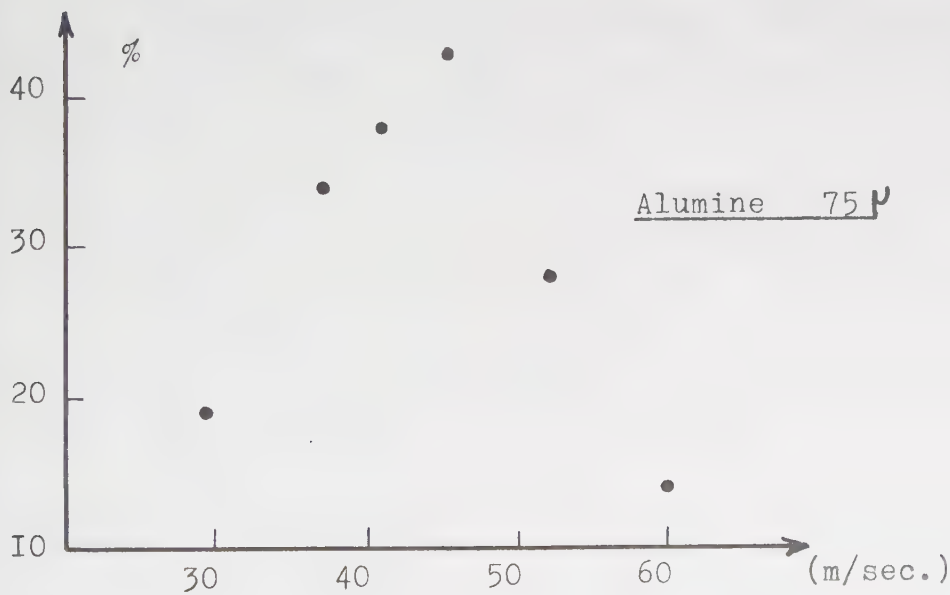
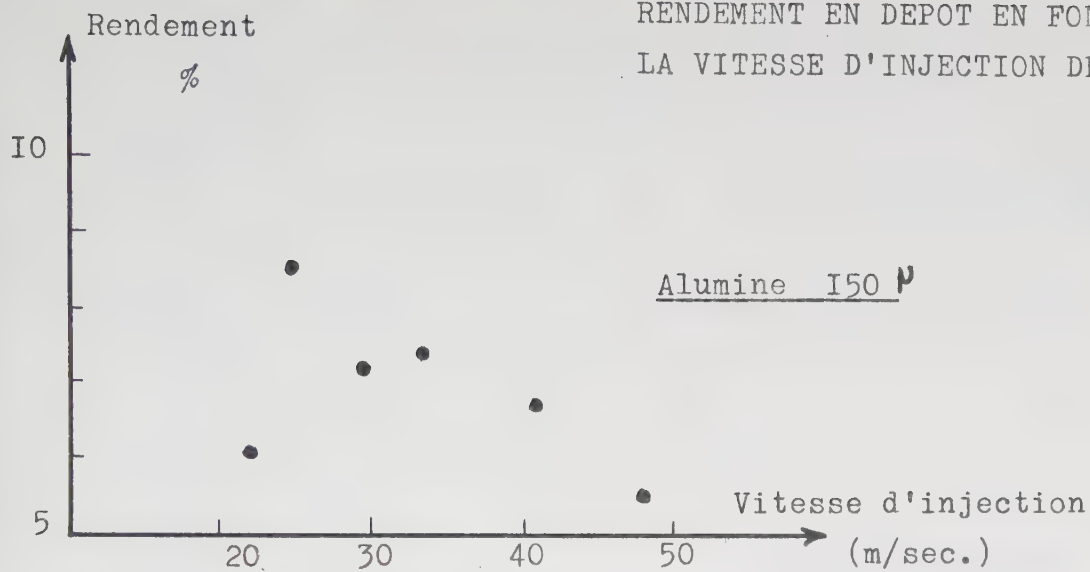




PLANCHE III

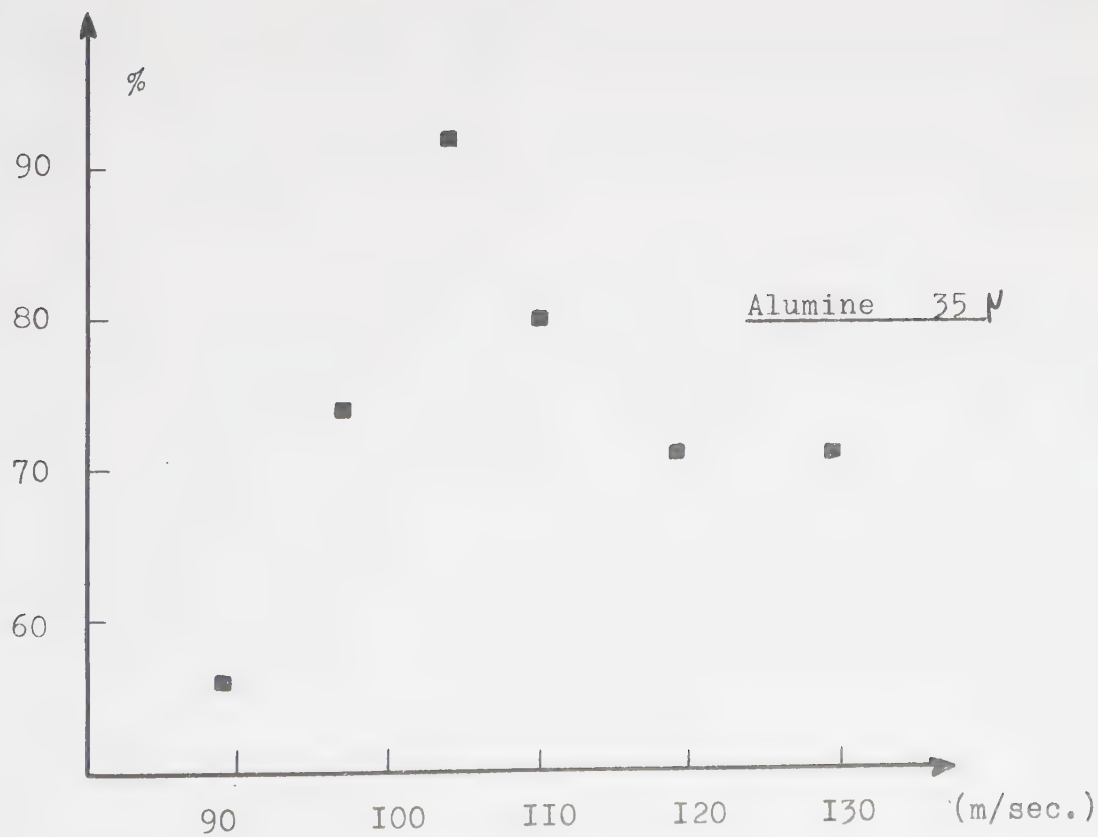
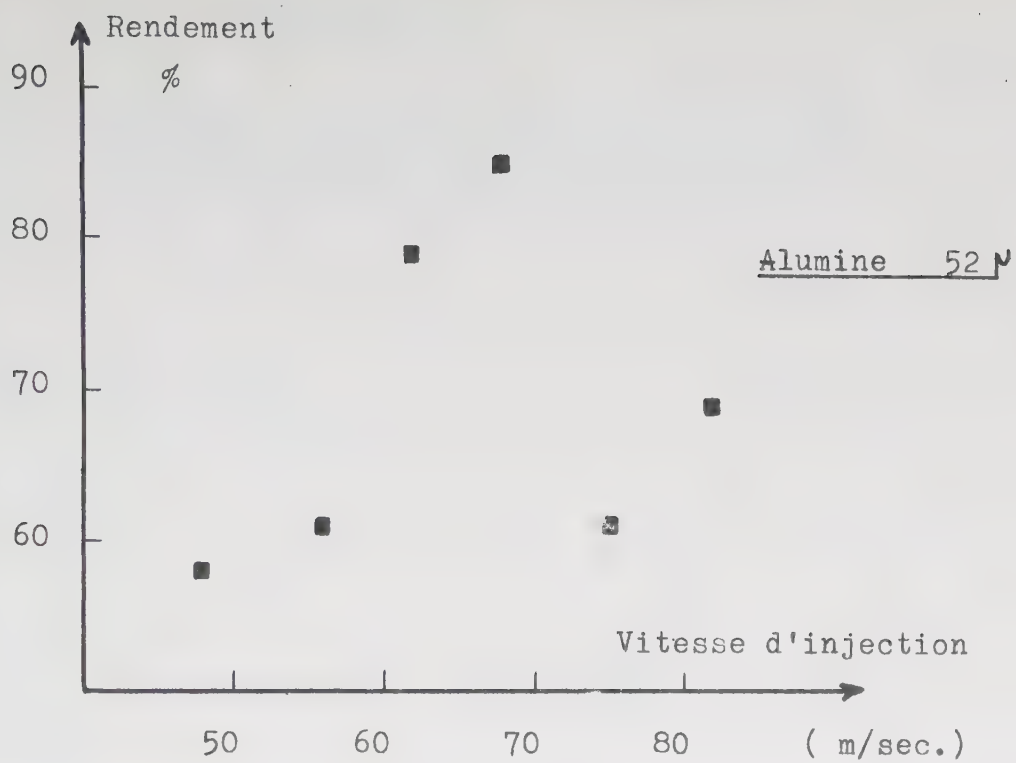
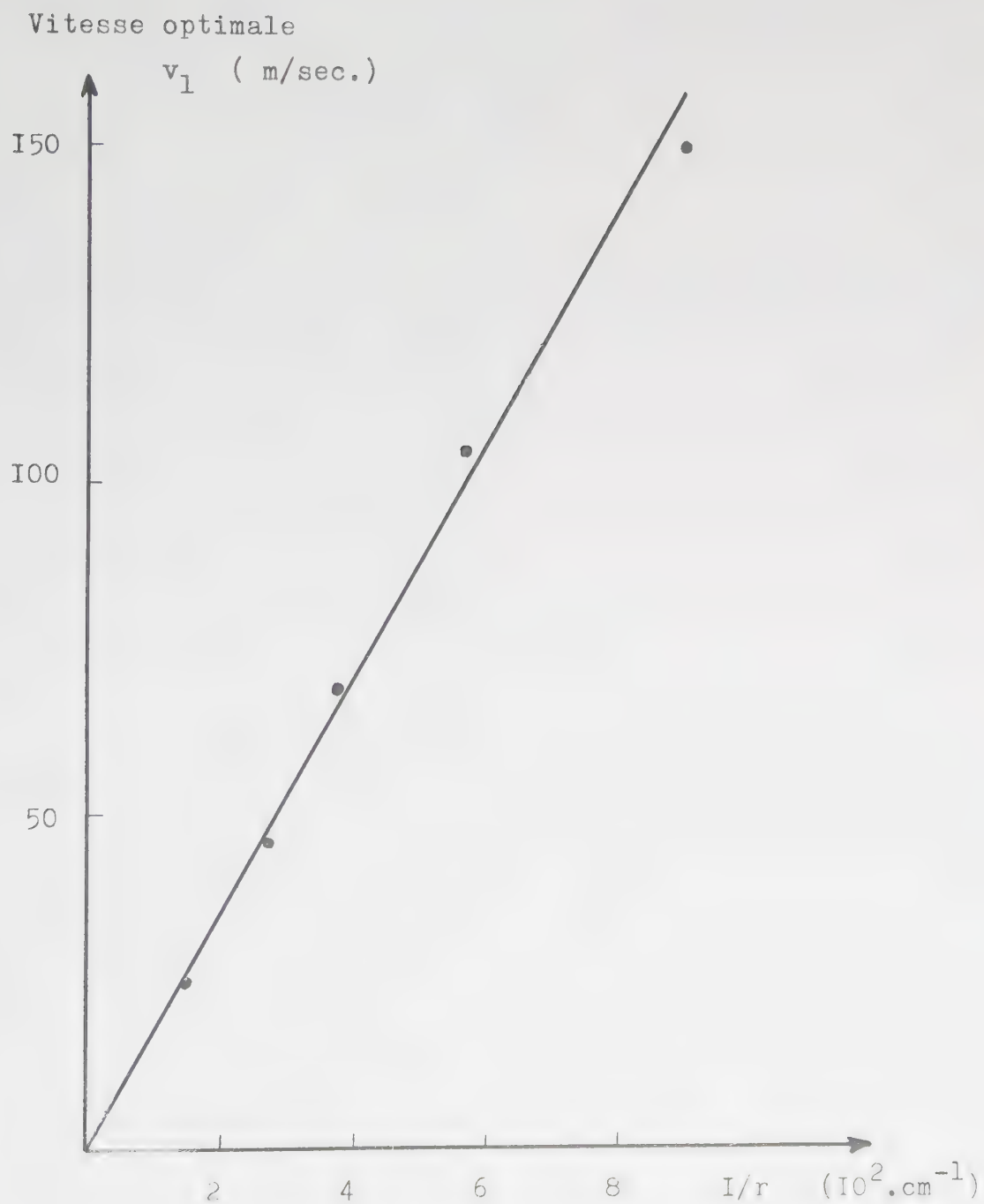




PLANCHE IV

VITESSE D'INJECTION OPTIMALE EN FONCTION  
DE L'INVERSE DU RAYON DES PARTICULES







### TROISIEME PARTIE

---

# CONDENSATION DE VAPEURS DE MATERIAUX REFRACTAIRES DANS UN JET DE PLASMA

---

## INTRODUCTION

### Rappel des travaux antérieurs

L'étude de la condensation d'une vapeur à basse température dans un jet de gaz peut présenter du point de vue théorique un certain intérêt pour l'expérimentation des systèmes très éloignés de l'équilibre. Dans la pratique industrielle, par contre, cette technique n'est que très peu utilisée, par exemple, pour la récupération de matériaux purifiés par sublimation, car elle est en concurrence avec d'autres procédés plus avantageux (47). Au contraire s'il s'agit de récupérer des matériaux réfractaires vaporisés à haute température, elle est la seule praticable, et cela justifie l'intérêt de la présente recherche.



Les procédés faisant appel à des phases vapeur à très hautes températures semblent en effet être en voie de développement depuis ces dernières années : une première étude, faite par la société VITRO CORPORATION (48), consiste à produire de la fumée de silice par vaporisation d'électrodes consommables dans un arc à haute intensité. Cette technique a ensuite été étendue, et débouche sur des méthodes de purification de minerais de beryllium (49) et de manganèse (50).

Entre temps, TEICHNER et ses collaborateurs (51) ont étudié la formation de poudres très divisées d'oxydes réfractaires, par combustion des halogénures des métaux correspondants dans une flamme oxy-hydrique. Les poudres récupérées à la sortie de la flamme, dans un précipitateur électrostatique, ont des dimensions très faibles et très peu dispersées (les diamètres minima des grains sont de :  $100 \text{ \AA}$ ) Ces dimensions sont fonction des concentrations en vapeur, et de la dilution de la flamme : les auteurs distinguent deux régimes de production : en flamme chaude, ces diamètres varient peu et non linéairement avec la concentration ; en flamme froide, ils varient plus sensiblement, et linéairement. A ces deux régimes semblent correspondre deux mécanismes de condensation : l'un, avec passage par la phase liquide, en flamme chaude ; l'autre, qui conduit directement au solide cristallisé, en flamme froide.

Plus récemment, T. B. SELOVER (24) propose une méthode de fabrication de fumées de nickel par décomposition de nickel-carbonyle dans un chalumeau à arc sous argon, à une pression de 0,2 atmosphère. La poudre de nickel, contenant une proportion variable d'oxyde, est recueillie sur les parois d'un pot refroidi dans lequel se développe le jet de plasma. Ici aussi, on constate que le diamètre des particules obtenues ( minimum observé :  $30 \text{ \AA}$ ) est proportionnel à la concentration de vapeur.



Enfin, l'intérêt de ces techniques justifie le brevet pris par B. KARLOVITZ (52), qui propose une méthode de production industrielle de très hautes températures par superposition d'une décharge électrique à une flamme chimique. L'énergie ainsi obtenue peut, selon l'auteur être appliquée à vaporiser des matériaux divers, en vue de réactions telles que la réduction d'oxydes de la synthèse directe de carbures, nitrures et autres composés réfractaires etc...

Tous ces travaux auxquels nous venons de faire allusion restent purement descriptifs ; le problème que nous nous posons ici est double : d'une part, nous cherchons, par une étude aussi systématique que possible, à établir une nomenclature des structures et des textures que l'on peut attendre pour ces produits, issus d'une phase vapeur par condensation homogène. D'autre part, nous essayons d'extrapoler, pour la recherche des variables influençant ces structures et textures, des méthodes propres aux études sur la condensation dans les jets à température ordinaire. Cependant , une différence essentielle est qu'ici, les conditions aux limites des équations de transfert ne peuvent se déduire des données du plasma : en effet, des mesures locales de température et de concentrations sont quasiment impossibles, et de plus, les analogies de transfert de chaleur et de matière, que nous utiliserons constamment, ne sont vraies que pour des systèmes de transfert normaux, c'est-à-dire, à des températures inférieures à environ 3 000 °K. Ceci nous a amenés à placer, en obstacle devant le jet de plasma, une paroi froide, dont la température est connue et au niveau de laquelle on sait mesurer les flux de chaleur et de matière.



On peut alors se demander dans quelle mesure la condensation sera effectivement homogène. Ce problème a été étudié par JOHNSTONE (53) qui fait passer un mélange d'azote et de vapeurs de sulfure n - butyl alcool ou d'eau à travers un condenseur de faible section. Malheureusement, les résultats obtenus par cet auteur ne sont que semi-quantitatifs, car aucun effort n'est fait pour mesurer ou contrôler la situation mécanique du fluide. Un autre auteur, FRIEDLANDER (21), définit les conditions dans lesquelles une vapeur diluée peut être saturante dans une certaine zone d'un jet libre, sous réserve que l'analogie de REYNOLDS soit applicable. Ce dernier point sera examiné plus loin, mais nous pouvons déjà dire qu'en prenant comme conditions aux limites la température de la cible et la pression saturante à cette température, les conditions ci-dessus sont remplies. Cependant, dans le même article, l'auteur constate expérimentalement que les sursaturations admissibles dans un tel jet sont très grandes. Ceci n'est pas gênant pour nous, car la présence inévitable de particules électrisées, dans un jet issu d'un four à plasma a pour effet de réduire considérablement cette sursaturation.

(III-3-1 c)





## CHAPITRE I

### ETUDE EXPERIMENTALE

Les deux aspects du problème traité dans cette partie font appel à des techniques expérimentales différentes : nous avons vu en lère partie que deux types d'évaporateurs sont utilisés.

Le premier évaporateur, fondé sur le principe de la combustion d'une poudre métallique en plasma oxygéné, produit des vapeurs de n'importe quel oxyde, à des concentrations qui peuvent être élevées à volonté. La seule restriction à son emploi est que la chaleur de combustion du métal correspondant soit suffisante (cf.II-2-I-e) ce qui est le cas de la plupart des oxydes réfractaires. Ce dispositif sera donc tout à fait adapté à l'étude systématique dont nous avons parlé plus haut.

Le deuxième évaporateur, dont les performances sont très limitées, qui consiste à vaporiser directement une pièce massive de silice, possède le gros avantage d'être une source de vapeur géométriquement définie. Cette propriété est indispensable pour les études de transfert de matière, et c'est pour ces études que nous avons imaginé ce deuxième dispositif.

Cette étude expérimentale comporte alors deux parties séparées, que nous qualifierons respectivement d'étude qualitative et d'étude quantitative, et qui font appel aux deux techniques précitées.

#### III-1-1 ETUDE QUANTITATIVE

##### III-1-1-a) Principe

La silice, évaporée à partir d'une pièce mas-



sive, est condensée au voisinage d'une paroi froide, et récupérée sur cette paroi, ou cible, sous forme d'un dépôt dont l'épaisseur ne doit pas excéder 20  $\mu$  afin que sa présence ne modifie pas les conditions superficielles, et entre autres la température.

Les paramètres relatifs au fonctionnement du générateur ont été maintenus constants pour les séries I et II. La série III a été faite avec une géométrie et une puissance différentes :

- Séries I et II :

Inducteur de 4 spires ; diamètre 50 mm.

Puissance : 2 000 cal/sec à l'inducteur.

- Série III :

Inducteur de 3 spires ; diamètre 45 mm.

Puissance : 2 150 cal/sec.

- Le débit d'argon dans le four est constant et égal à 30 l/mn. Le débit d'azote est variable, pour des raisons techniques de couplage de la charge (voir en annexes) mais ne dépasse en aucun cas 15 % du débit total.

- La distance entre la section de sortie du four et la cible est de 8 mm, dans tous les cas.

- Enfin, le diamètre des cibles est tel que la structure des dépôts obtenus soit uniforme sur toute leur surface, et que les changements qui interviennent se fassent simultanément en tous points. Par ailleurs, ce diamètre est tout de même suffisant pour que les quantités déposées soient pondérables.



Les paramètres contrôlés au cours de la formation d'un dépôt sont :

- le temps de séjour de la cible sur la "flamme",
- le flux de chaleur échangée entre le plasma et la cible. (cette mesure est commune avec celle de la température superficielle qui se détermine comme le gradient de température dû à ce flux à travers le matériau constitutif de la cible).

Les paramètres d'action sont les débits de vapeur de silice d'une part, et les températures des cibles sur lesquelles on agit en modifiant le matériau constitutif :

- les débits de vapeur sont variables entre 17 et 100 mg/mn, pour les séries I et II, et entre 10 et 150 mg/mn, pour la série III.
- les températures de cible sont respectivement de 350°K pour I, 780°K pour II, et 860 °K pour III. On notera que les séries I et II ne diffèrent que par cette température.
- des cibles à des températures plus élevées ont servi à des mesures de flux de chaleur (920 °K et 1 035 °K). Mais elles donnent lieu, au refroidissement, à une contraction trop importante pour servir de support à un film qui se trouve alors pulvérisé.

Enfin, les dépôts obtenus ont fait l'objet des mesures suivantes :



- poids total déposé sur la cible,

- épaisseur obtenue dans l'axe du jet (c'est-à-dire maximale). Cette mesure a été faite par interférences pour des épaisseurs inférieures à 10 microns, puis par variation de mise au point d'un microscope entre la surface du film et son image dans le miroir que constitue le support. (détails de mesure en annexes)

Cela n'était possible que dans les cas où la silice déposée était sous forme d'un film transparent. Dans les autres cas, mise à part la difficulté de mesure, l'épaisseur n'avait pas de sens puisqu'il s'agissait de dépôts de poudres très peu denses.

### III-1-1-b) Résultats

- La silice condensée dans ces conditions se présente soit sous forme amorphe, soit sous forme de quartz, suivant les conditions expérimentales.

La forme amorphe donne des films transparents, denses, et très adhérents au support.

Le quartz au contraire ne donne pas réellement de film, mais une juxtaposition très peu dense d'arborescences formées à partir de micro-cristaux à peine frittés. Le dépôt présente un aspect laiteux, il est opaque et très peu dense (détruit par simple immersion). Cette deuxième texture peut aussi être le fait d'une poudre amorphe.

- Mesures de poids déposé

.....  
en fonction du temps de séjour sur la flamme (figure 1).





La relation est linéaire dans tous les cas. On notera que ceci ne serait probablement plus vrai pour des films plus épais, du fait du changement des conditions superficielles.

. En fonction du débit de matière à l'évaporateur E (figure 2 et 3).

La pente des droites ci-dessus traduit un débit de matière au condenseur, noté  $e$ , et il est remarquable que pour la silice vitreuse  $e$  n'est pas proportionnel à  $E$  ; le rapport  $\frac{e}{E}$  ou rendement croît avec  $E$  dans des proportions importantes (du simple au quadruple) jusqu'à atteindre une valeur limite pour laquelle il se stabilise. C'est un peu avant d'atteindre cette limite que se produit le passage film-poudre. Plus précisément, ce passage semble se produire au niveau du point d'inflexion de la courbe de rendement.

. En fonction de la température superficielle des cibles ,  $T_0$ : celle-ci ne modifie pas sensiblement l'allure générale des courbes ci-dessus mais les valeurs absolues, dans le sens de  $e$  décroissant lorsque  $T_0$  augmente ; ceci pour les films vitreux. L'augmentation de  $T_0$  va donc retarder l'apparition de la poudre ; mais dans la zone de formation de poudres, le rendement limite garde la même valeur quelque soit  $T_0$ . Ces observations sont valables naturellement pour le domaine de variation de la température défini précédemment.



- Mesures d'épaisseur (figure 4)

Lorsqu'elle est possible, elle montre que la répartition du condensat sur la cible est constante, c'est-à-dire, que l'on peut écrire :

$$\frac{\text{poids déposé}}{\text{épaisseur}} = \text{constante,}$$

tant que le film est vitreux.

Cette mesure ne fait pourtant pas double emploi avec les pesées car celles-ci, lorsqu'il s'agit de poids aussi faibles que quelques milligrammes, sont peu précises (l'erreur provenant de la non reproductibilité du poids d'une cible avant et après passage sur la flamme est d'environ 0,2 mg sur une balance "METTLER" sensible à 0,05 mg). Or, c'est justement dans ce domaine de poids que les interférences lumineuses sont les plus nettes, de sorte que la connaissance de l'épaisseur supplée à la pesée.

Les résultats seront présentés en poids ou rendement étant entendu qu'ils pourront parfois avoir été obtenus par mesure d'épaisseur.

- Mesures de flux de chaleur (figure 5)

L'intérêt de ces mesures va plus loin que le simple contrôle des températures de surface. En effet, nous avons observé que, contrairement à nos prévisions, le flux de chaleur entre le plasma et la cible est très sensible



à la température de celle-ci, alors que l'on aurait pu s'attendre, vu la température élevée du plasma, à une influence à peine marquée.

### III-1-2 ETUDE QUALITATIVE

Les dépôts sont produits dans les mêmes conditions que précédemment. Seule la technique de production de la vapeur est changée. Nous avons choisi pour cette étude trois oxydes dont les propriétés thermodynamiques et cristallographiques sont assez différentes : la silice, l'alumine, la zircone.

#### III-1-2 - a) Principe

La première préoccupation fut de vérifier qu'il s'agit d'un phénomène identique au précédent. Pour cela, nous avons mesuré des variations de rendement avec le débit E, pour de l'alumine dans cet appareil ; cette courbe n'a de valeur que dans l'allure de ses variations : en effet, nous avons souligné au paragraphe précédent que le diamètre des cibles était tel que la structure du dépôt soit uniforme sur toute la surface. Or, cette condition n'est pas réalisée ici, de sorte que les valeurs absolues sont inexploitable (des cibles de diamètre plus faible donneraient des poids non mesurables). On voit seulement, comme pour  $\text{SiO}_2$ , un domaine de produit vitreux où le rendement croît avec E, suivi d'une zone de produit cristallisé où il s'uniformise.

Nous avons ensuite cherché systématiquement quelles sont les différentes structures que l'on peut obtenir pour ces produits, en variant la concentration de vapeur.



Un premier problème était d'obtenir des films suffisamment minces ( $1\ 200\ \text{\AA}$ ) pour l'examen au microscope électronique : ceci fut réalisé en exposant la cible pendant des temps très courts (de 6 sec à moins 1 sec).

N.B. : dans ces conditions, il n'est pas question de contrôler la température de cible, puisque le temps de séjour est inférieur au temps de mise en régime thermique. Le refroidissement même s'est avéré inutile.

La méthode pour décoller les films était la suivante :

on a remarqué que des lames de laiton se dissolvent rapidement par électrolyse dans un sel de zinc sous une tension de 9 V sans dégagement gazeux (lequel détruirait le film à décoller) et malgré la présence en surface d'un film isolant presque non poreux.

Les films étaient donc élaborés sur des lames de laiton (sans refroidissement) elles -mêmes dissoutes ensuite. L'échantillon était récupéré par flottation, nettoyé à l'acide nitrique, puis rincé à l'eau avant d'être monté sur une grille.

### III-1-2-b) Résultats

Comme nous avons déjà dit, les condensats se présentent sous deux formes suivant qu'ils ont été élaborés avec des concentrations faibles ou fortes de vapeur condensable. Nous avons examiné des dépôts formés à des débits de vapeur correspondant à  $1/3$  du débit pour lequel se produit ce changement de structure et à deux fois ce débit.





Faibles concentrations :

- Silice et alumine :

Elles donnent des films amorphes, denses, adhérents au support :

. au microscope optique, en plan on observe : une texture en "peau d'orange" ; la taille des irrégularités de surface varie linéairement avec l'épaisseur (cliché I),

. au microscope optique en coupe : la porosité, si elle existe, n'est pas observable, (cliché II) car elle se confond avec les défauts de polissage,

. au microscope électronique : on fait apparaître le caractère discontinu du film, qui est formé de la juxtaposition de grains collés les uns aux autres, d'une dimension voisine de 650 à 1 000 Å (cliché III).

- Zircone :

Cette fois, le film est très bien cristallisé et parfaitement lisse, même au grossissement de 50 000, la taille des cristallites est inférieure à 50 Å (cliché IV) Le cristal correspond à la structure cubique de la zircone.

Il est à noter que pour ce produit, les propriétés mécaniques du film obtenu sont très médiocres : on peut se demander s'il s'agit bien d'un film dense, ou si l'on a plutôt un dépôt pulvérulent, d'une matière tellement divisée qu'elle semble continue à l'échelle macroscopique. Nous verrons au chapitre II que cette deuxième possibilité est plus vraisemblable.



Fortes concentrations :

- Alumine et zircone :

Le condensat se présente sous la forme d'un dépôt pulvérulent. La taille des grains varie de 100 à 200 Å pour l'alumine et peut atteindre 80 Å avec la zircon<sup>e</sup>. Les structures sont respectivement celles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  cubique (cliché V). Pour la zircon<sup>e</sup>, on note pourtant que le cliché de diffraction est, assez différent de celui obtenu aux faibles concentrations (cliché VI).

- Silice :

On obtient aussi un dépôt pulvérulent, mais qui peut être cristallisé ou non : aux faibles puissances du générateur, ces poudres ont été identifiées aux rayons X comme étant du quartz (elles correspondent aux conditions opératoires des séries I et II des manipulations exposées précédemment). Pour des puissances supérieures, ( 2 400 cal/s), on a pu observer des poudres amorphes sous des granulométries de 200 Å. Ici encore, on notera que, tout en étant amorphe, la structure de ces poudres est mieux organisée que dans le cas des films décrits précédemment (cliché VII).



Nous remercions Messieurs les Professeurs KERN et HEROLD, dans les laboratoires desquels ont été faites les études par rayons X.

Nous remercions Monsieur le Professeur FAIVRE qui nous a permis l'utilisation d'un microscope électronique.

Nous remercions enfin Monsieur BAUMANN dont la compétence nous a été précieuse pour l'élaboration des préparations et des clichés de microscope électronique.



Figure 1

Poids (mg)

Poids déposé en fonction du temps de séjour  
dans le jet de plasma

$E = 58$

$E = 52$

$E = 41,5$

$E = 33,6$

$E = 33,6 \text{ mg/ma.}$

$E = 17$

○ Série I

▲ Série II

3

2

1

temps (mn)

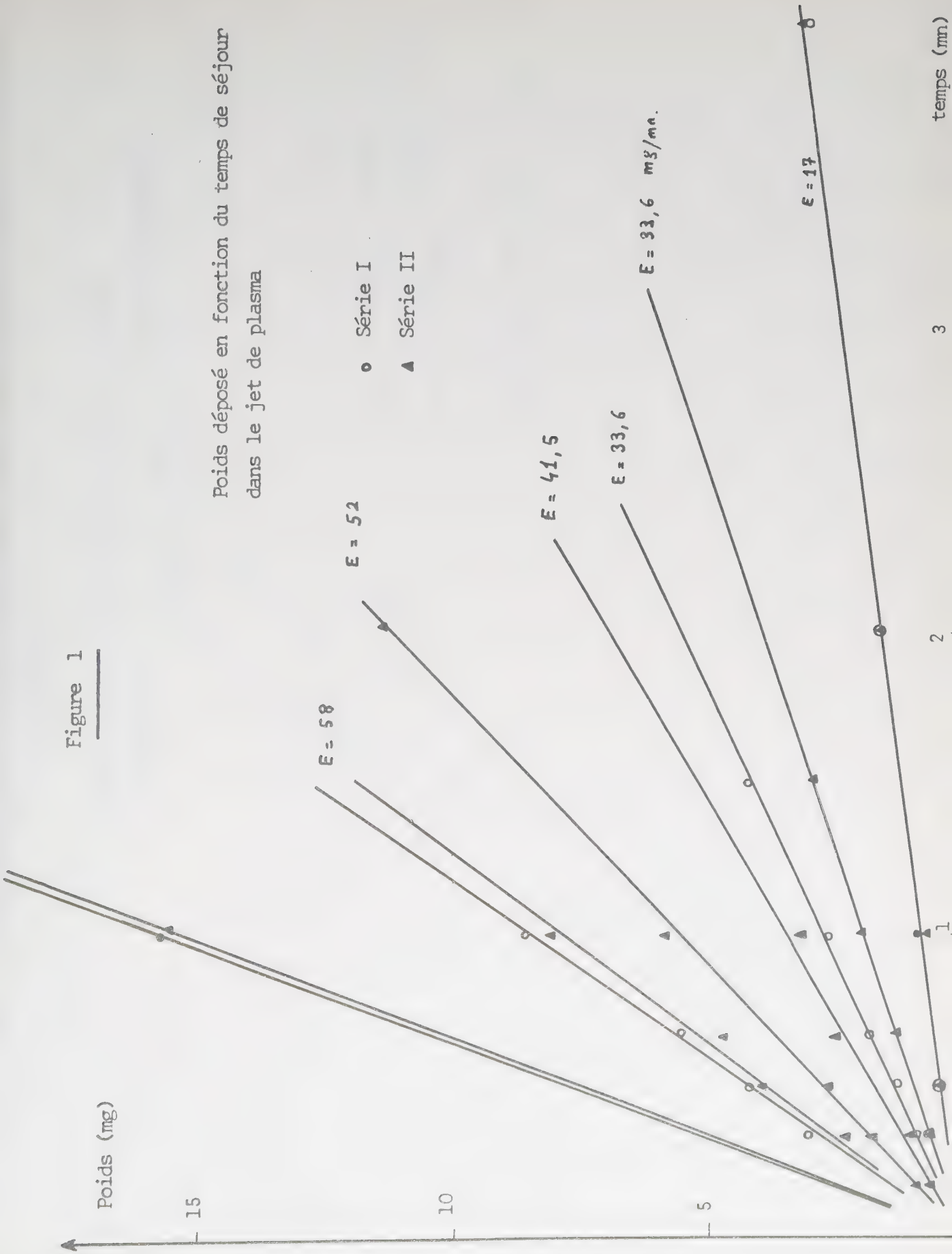






Figure 2

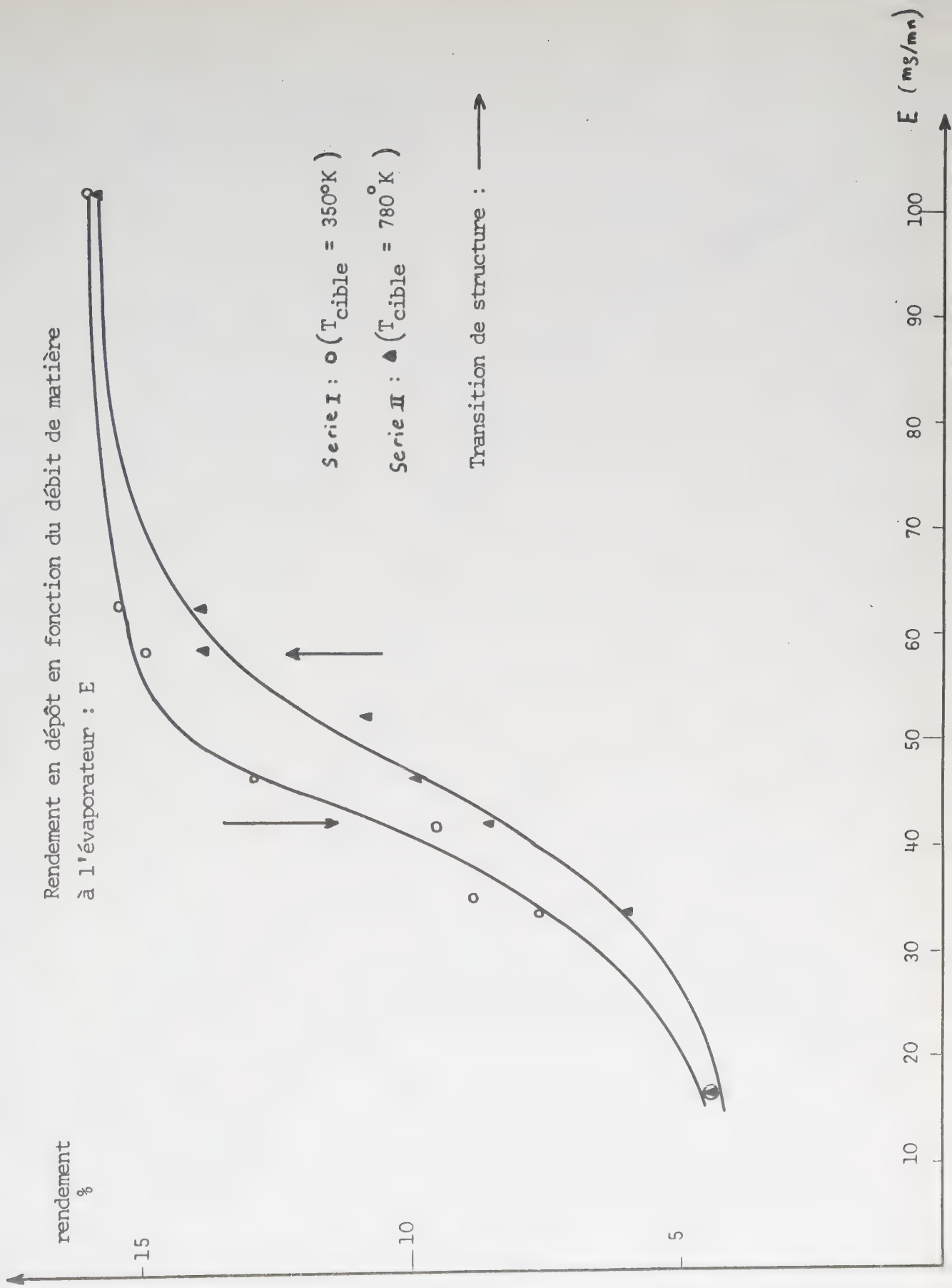




FIGURE 3

Rendement :  $e/E$   
%

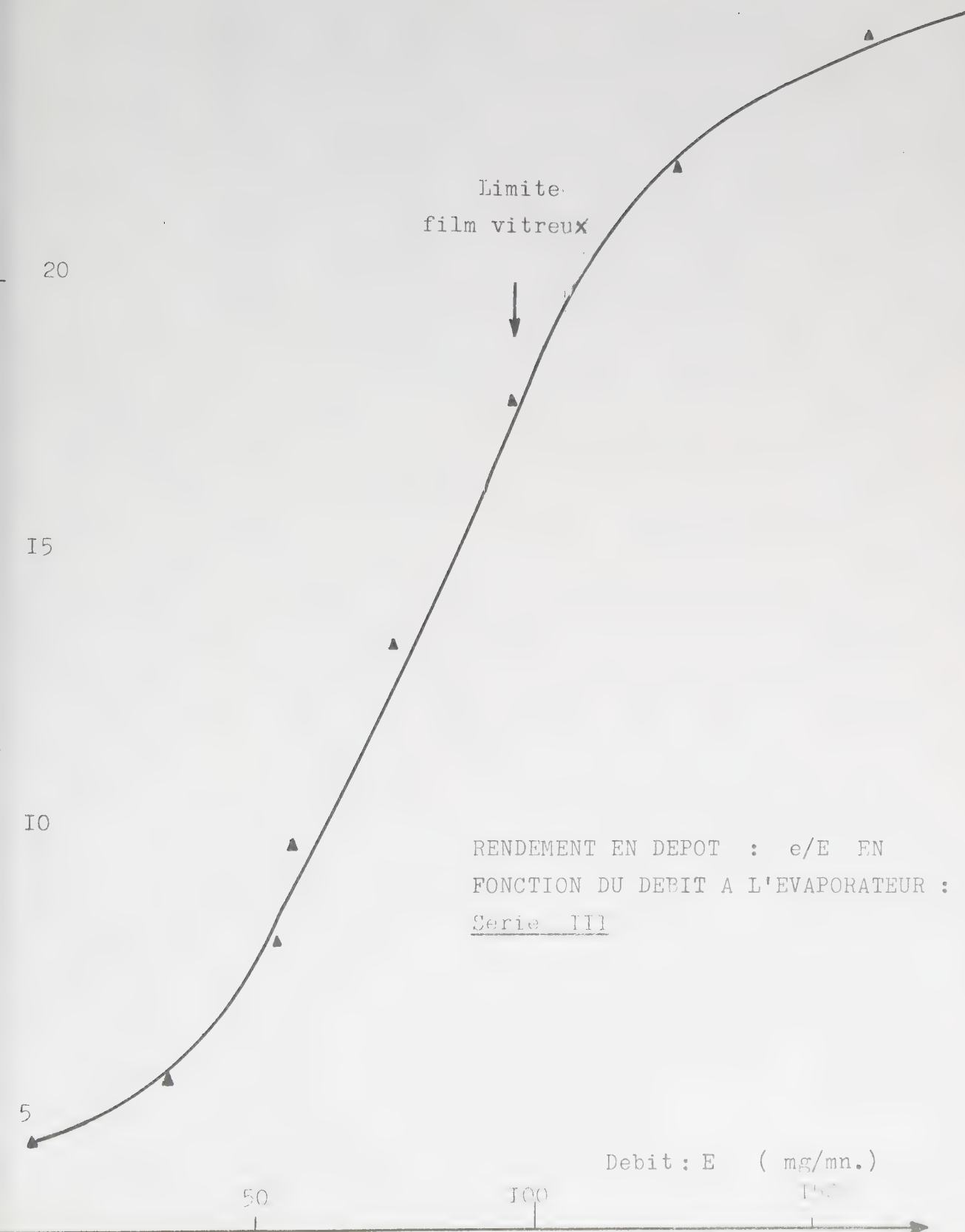




FIGURE 5

CHALEUR TRANSMISE A LA CIBLE EN FONCTION  
DE LA TEMPERATURE SUPERFICIELLE  $T_o$

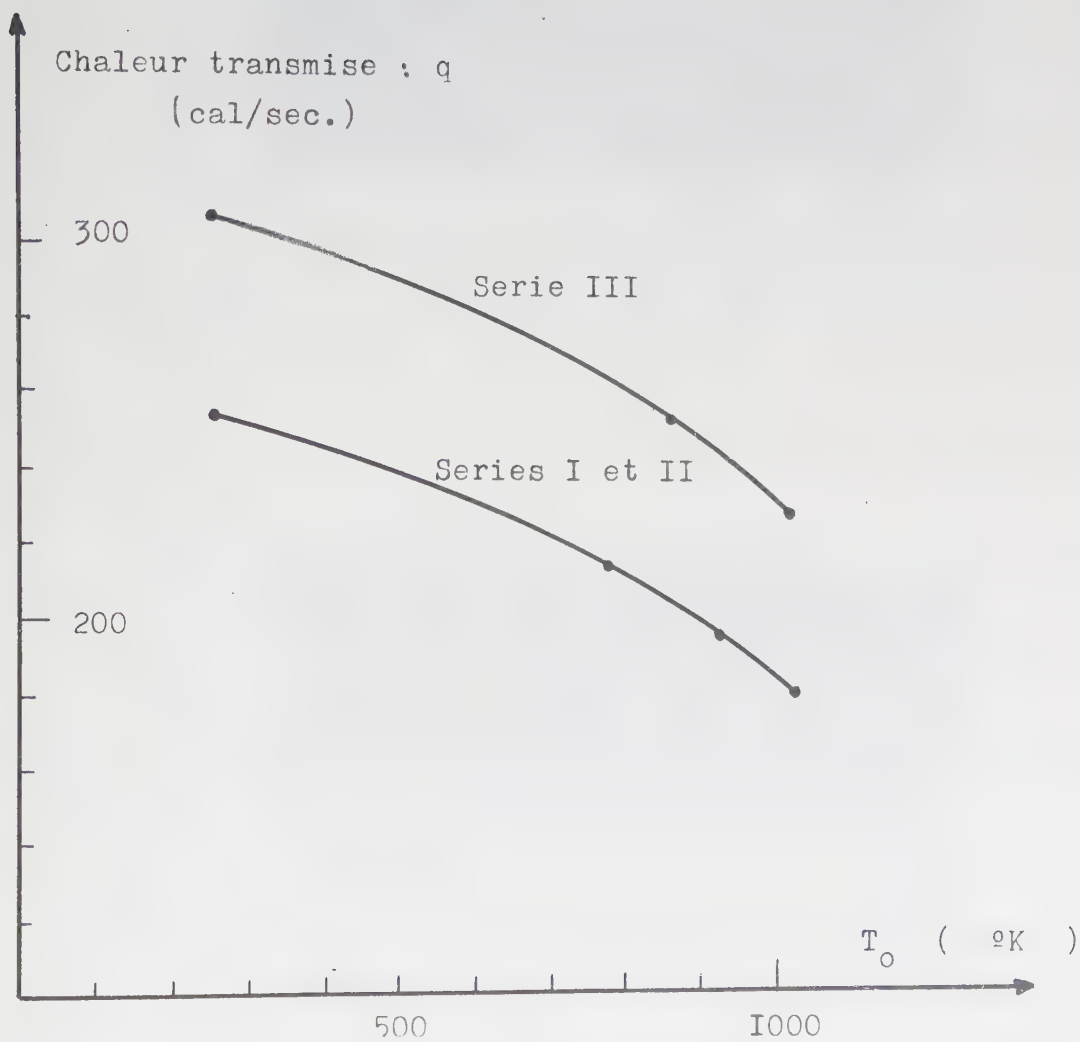
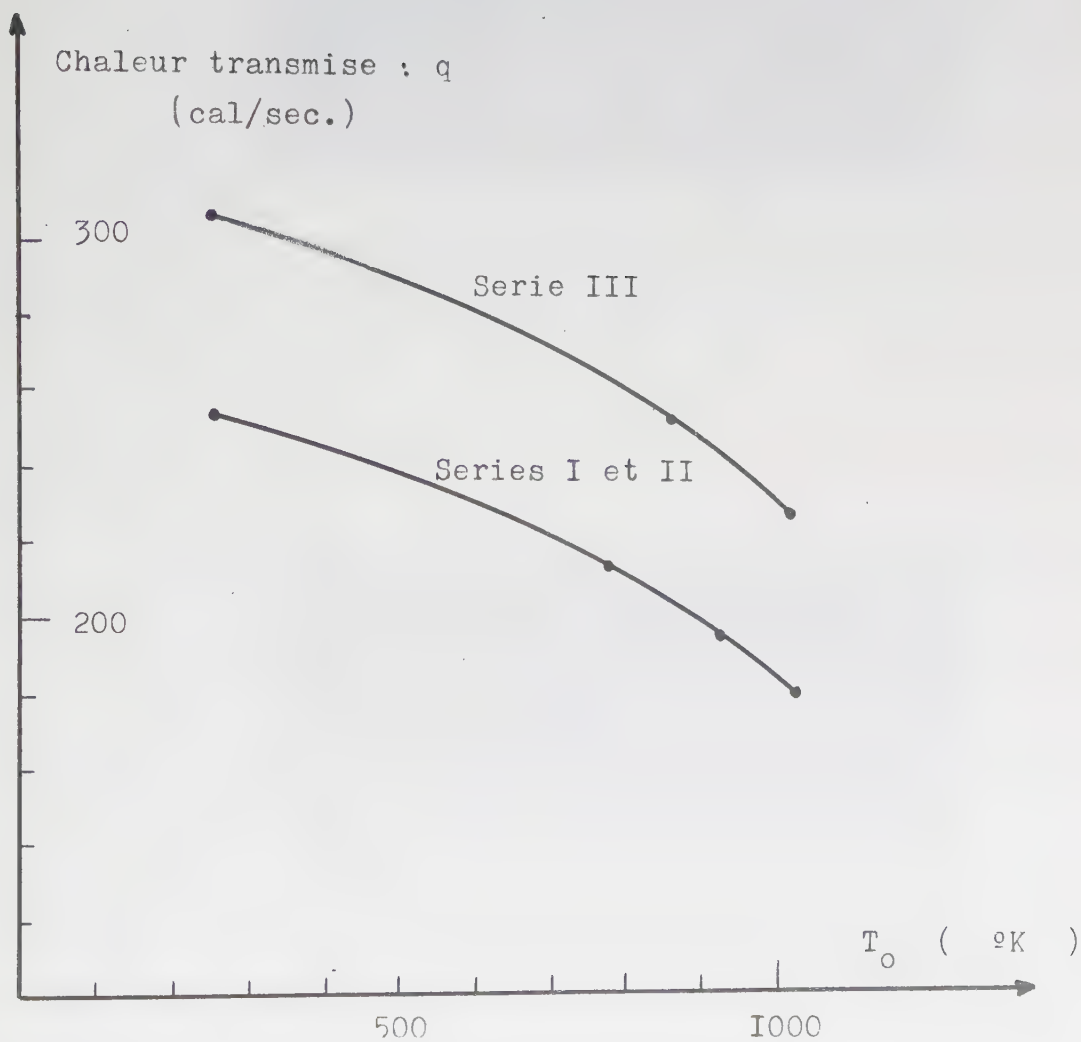




FIGURE 5

CHALEUR TRANSMISE A LA CIBLE EN FONCTION  
DE LA TEMPERATURE SUPERFICIELLE  $T_0$





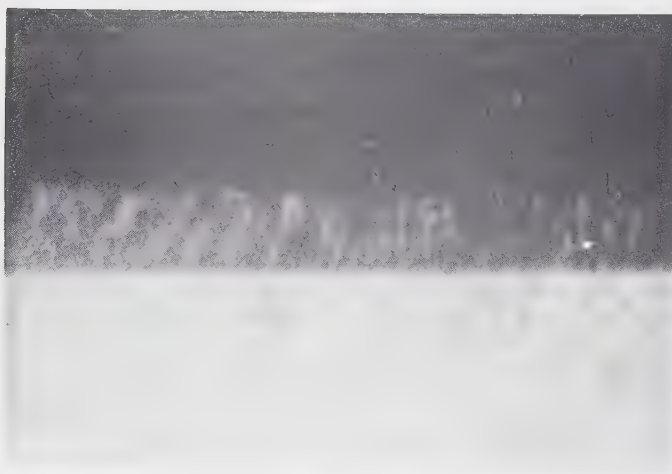




× 1 500

Cliché I

Alumine . Film amorphe . Epaisseur 5  $\mu$

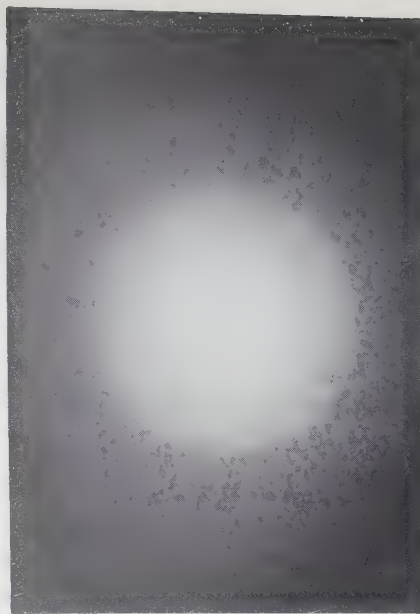
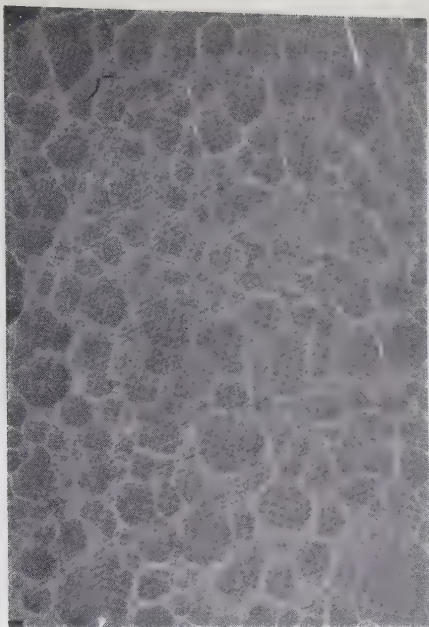


× 1 500

Cliché II

Coupe d'un film de silice (plage intermédiaire)  
sur support d'aluminium (plage brillante)





× 16 000

Cliché III

Film de silice amorphe (et figure de diffraction)  
épaisseur du film  $\approx 1200 \text{ \AA}$

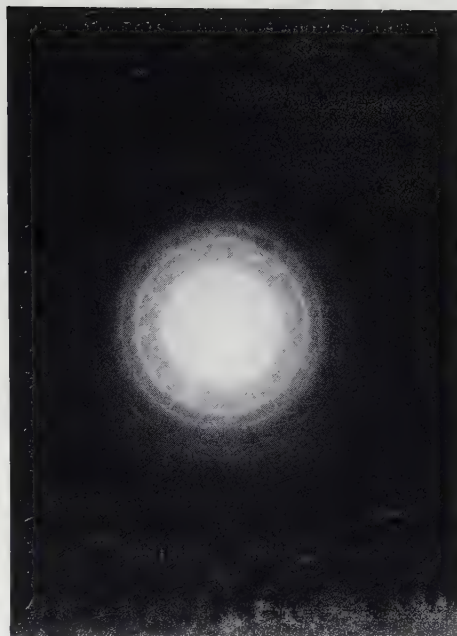


× 20 000

Cliché IV

Film de zinc oxide (et figure de diffraction)  
épaisseur du film  $\approx 1200 \text{ \AA}$

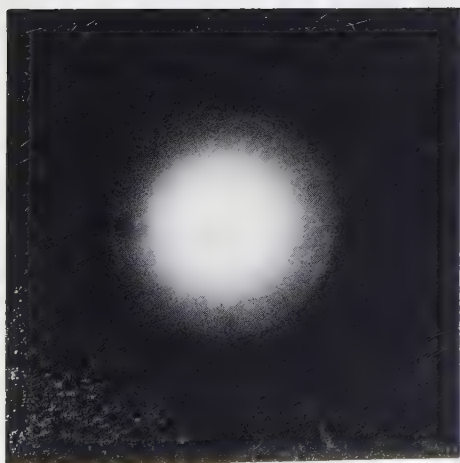




× 10 000

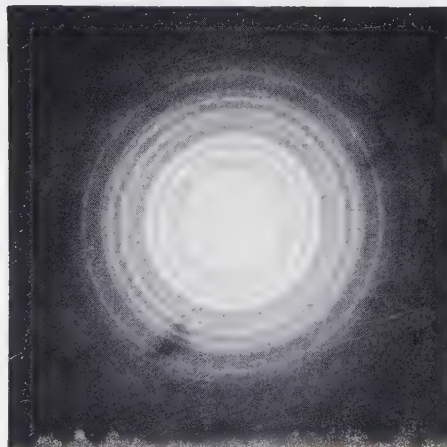
Cliché V

Poudre d'alumine (et figure de diffraction)  
dimension moyenne des grains : 250 Å



Cliché VII

Figure de diffraction  
de la silice obtenue  
en poudre amorphe (250 Å)  
(comparer avec III)



Cliché VI

Figure de diffraction  
de la zircone obtenue  
en poudre cristallisée (100 Å)





## CHAPITRE II

### INTERPRETATION DES RESULTATS DE TRANSFERT DE MATIERE ET DE CHALEUR

Les relations entre les flux de chaleur et les températures de surface des cibles nous suggèrent un modèle schématique des propriétés de transfert, qui fait intervenir, au voisinage de la cible, une couche de gaz dans laquelle les transports se font uniquement par diffusion. Ce modèle est applicable aux transferts de matière par analogie des deux phénomènes. On sait alors calculer une relation entre la concentration de vapeur et la température en chaque point. De cette relation découle un certain nombre de notions intéressantes pour le contrôle de l'ensemble des phénomènes de désublimation que nous étudierons au chapitre suivant.

#### III-2-1 EXPLOITATION DES RESULTATS DE TRANSFERT DE CHALEUR

##### III-2-1-a) Influence de la température de la cible

Si l'on compare les valeurs des flux de chaleur à la cible, notés  $\phi_H$ , pour différentes températures de cible, toutes choses égales par ailleurs, on s'aperçoit qu'il est possible de calculer une température,  $T_2$ , telle que tout se passe comme si le transfert se faisait entre une source chaude à  $T_2$  et la cible.

Pour l'argon en effet, on calcule par la théorie cinétique des gaz, la variation avec  $T$  de la conductivité thermique  $\lambda$  qui est de la forme (cf annexes) :

$$\lambda = \text{cte.} T^{1/2}$$

$$\text{d'où : } \phi_H = \text{cte.} T^{1/2} \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{que l'on intègre, soit :}$$





$$T_2^{3/2} - T_{\text{cible}}^{3/2} = \phi_H \frac{\Delta x}{\text{cte.}}$$

Soit en éliminant  $\frac{\Delta x}{\text{cte.}}$  entre un couple de températures de cible notées  $T_0$  et  $T'_0$  :

$$T_2^{3/2} = T_0^{3/2} + (T_0'^{3/2} - T_0^{3/2}) \frac{\phi_H}{\phi_H - \phi_H'}$$

Pour les couples de températures observés, on obtient les valeurs de  $T_2$  suivantes : (à  $\pm 200$  °K car  $\phi_H$  est voisin de  $\phi_H'$ )

$T_2 = 2.020$  °K ;  $2.050$  °K ;  $2.100$  °K dans la série I  
(et la série II bien sûr)

$T_2 = 2.290$  °K et  $2.080$  °K dans la série III

Ce résultat nous conduit à imaginer les mécanismes de transport entre le plasma et le condenseur, sous la forme suivante .

### III-2-1 - b) Mécanismes de transport de chaleur et de matière

La figure 1 présente une coupe de l'extrémité du tube de silice et de la cible sur laquelle se forme le dépôt.

- Sur la partie gauche est schématisée l'allure des trajectoires moyennes des molécules gazeuses et celle du réseau des surfaces normales à ces trajectoires (N. B . L'écoulement n'est pas irrotationnel de sorte que l'on ne peut pas introduire ici la notion de potentiel des vitesses). Cet écoulement d'Argon emporte avec lui de la vapeur de silice et de la chaleur. En un point où le vecteur vitesse est  $\vec{u}$ , les flux de "transport barycentrique" de matière et de chaleur sont respectivement :

$$\vec{i}_M = n_1 \vec{u} \quad \text{moles.cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$$

$$\vec{i}_H = c_p \rho \vec{u} \quad \text{cal.cm}^{-2} . \text{sec}^{-1}$$

où  $n_1$  est la densité molaire de silice.



- Sur la partie droite de la figure 1, est schématisée l'allure des surfaces isothermes moyennes et les lignes normales à ces surfaces, qui sont "les lignes de courant" de la chaleur qui se propage par conduction et par convection turbulente, en accord avec l'équation fondamentale du transport de chaleur :

$$\vec{\Phi}_H = - (\alpha + \alpha') c_p \rho \cdot \vec{\text{grad}}.T$$

$\alpha$  est la diffusivité de chaleur en régime moléculaire

$\alpha'$  est la diffusivité en régime turbulent.

Ce même réseau de courbes représente également, pour les phénomènes de transport de matière, l'allure des surfaces à isoconcentration de vapeur de silice et celle des lignes normales à ces surfaces, qui sont les lignes de courant de matière, qui se propage selon l'équation :

$$\vec{\Phi}_M = - (D + D') n \cdot \vec{\text{grad}}(n_1/n)$$

où  $n$  est la densité molaire totale,  $n_1/n$  est la fraction molaire de silice,  $D$  et  $D'$  sont les diffusivités de matière respectivement en régime moléculaire et en régime turbulent.

Il nous est évidemment tout à fait impossible de déterminer, même grossièrement, le tracé de ces divers réseaux de courbes : nous nous contenterons de distinguer plusieurs zones suivant les directions relatives et les modules de ces flux barycentrique et diffusionnel (voir figure 2).

- Dans une première zone, qui prolonge la partie axiale du tube de silice, les flux barycentrique et diffusionnel sont parallèles et concourent à transporter la matière et la chaleur vers la cible.
- Dans la zone II, qui s'étend vers la sortie latérale, la chaleur et la vapeur de silice sont transportées, principalement par le flux barycentrique radial, vers l'atmosphère. Ce transport, vu de la cible, constitue donc une fuite.



- La zone III est constituée par une "couche limite" très mince au voisinage immédiat de la cible. Le gaz y est presque immobile et les transports vers la cible se font exclusivement par diffusion, sous l'action de gradients de potentiels dont nous verrons qu'ils sont considérables.

Schématisons plus encore (figure 3). Nous représentons alors ces trois zones par trois résistances en étoile, dans lesquelles circulent des intensités qui sont :

|          |   |                  |   |                                        |
|----------|---|------------------|---|----------------------------------------|
| Zone I   | : | Résistance $R_1$ | ; | Intensité 0 = Puissance à l'inducteur  |
| Zone II  | : | " $R_2$          | ; | " $Q - q$                              |
| Zone III | : | " $R_3$          | ; | " $q$ = Débit de chaleur au condenseur |

Les transports barycentriques sont beaucoup plus efficaces que les transports diffusionnels. Et on vérifie bien que  $q$  est seulement 20 % de  $Q$ . Le potentiel à la jonction des résistances, qui est ici  $T_2$ , sera donc imposé par  $R_2$  et  $(Q - q)$  (le plasma se comporte comme un générateur à courant constant) et sera peu affecté par les variations de  $q$ . C'est ce que l'on observe lorsque l'on varie la température de cible  $T_0$  tout en gardant  $T_2$  constant.

Cette représentation des transports de chaleur doit pouvoir se transposer en transfert de matière, puisqu'il s'agit de phénomènes analogues : Gardons alors les résistances, et remplaçons les intensités calorifiques par des débits de matière : Il doit exister une isobare  $p_2$ , confondue avec l'isotherme  $T_2$ , telle que la valeur de  $p_2$  soit également imposée par  $R_2$  et le débit de matière dans  $R_2$  qui est  $E - e$ . Et de même ici, puisque  $e$  ne dépasse pas 20 % de  $E$ , on peut estimer que  $p_2$  sera proportionnel à  $E$  en première approximation.

### III-2-2 PROFILS DE TEMPERATURE ET DE CONCENTRATION DANS LA COUCHE-LIMITE, AU VOISINAGE DE LA CIBLE

#### III-2-2 - a) Analogie de Reynolds

Une simplification importante, dans la recherche de ces pro-



fils de température et de concentration, provient du fait que pour de l'argon à des températures élevées (1.000 à 5.000 °K), la première approximation de la théorie cinétique des gaz constitue une excellente représentation de la réalité. On peut alors calculer de cette façon, pour le cas particulier d'une vapeur de silice diluée dans l'argon, les diffusivités de matière et de chaleur, notées respectivement  $D$  et  $\alpha$ , et définies par les relations, valables en régime diffusionnel pur :

$$\begin{aligned}\phi_M &= - D \cdot n \frac{\partial n_1/n}{\partial x} && \text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \\ \phi_H &= - \alpha \cdot \rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial x} && \text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}\end{aligned}$$

où  $\phi_M$  et  $\phi_H$  sont les flux de matière et de chaleur dans la direction  $x$  ;  $n$  est la densité moléculaire totale et  $n_1/n$  la fraction molaire de silice.

Le calcul de  $D$  et de  $\alpha$ , qui est rapporté en annexes, conduit à un nombre de Lewis, ou rapport  $\alpha/D$ , de l'ordre de 1,3.

Par ailleurs, on sait qu'un régime turbulent introduit des diffusivités supplémentaires, notées  $D'$  et  $\alpha'$ , qui sont, par la nature même des transports dans ce cas, des grandeurs non distinctes, de sorte que :

$$D'/\alpha' = 1$$

Pour un régime quelconque, partiellement turbulent, on écrit de la façon la plus générale :

$$\phi_M = - (D + D') n \frac{\partial n_1/n}{\partial x} \quad \text{et} \quad \phi_H = - (\alpha + \alpha') \cdot \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

Mais puisque le nombre de Lewis est très voisin de 1, on a en plus la relation :

$$\frac{\alpha + \alpha'}{D + D'} = 1 = \frac{\alpha}{D}$$





Tout ceci se traduit par l'expression suivante, connue sous le nom de "analogie de Reynolds" :

$$\frac{\partial n_1/n}{\partial T} = \frac{\phi_M}{\phi_H} \cdot \frac{\alpha}{D} \cdot \frac{\rho c_p}{n} = \text{cte} \cdot \frac{\phi_M}{\phi_H} \quad (1)$$

(pour un gaz parfait monoatomique,  $\frac{\rho c_p}{n} = 3/2 k$ )

Si donc on porte, entre deux points quelconques du jet, et pourvu qu'au niveau de ces points la température ne dépasse pas 4 à 5.000 °K, l'évolution de la fraction molaire en fonction de la température, on obtient une droite dans tous les cas où les flux sont conservatifs, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas de condensation.

Cette méthode d'approche est utilisée de façon très générale dans tous les problèmes où l'on cherche à intrapoler le diagramme de la fraction molaire en fonction de la température entre deux points connus : elle a été introduite par Levine et Friedlander (21) dans le cas d'un jet très turbulent, avec un nombre de Lewis de l'ordre de 3. On peut en effet faire cette analogie avec un nombre de Lewis aussi élevé, lorsque la turbulence est suffisamment grande ( $Re = 3.000$ ) pour que l'on puisse négliger  $D$  et  $\alpha$  devant  $D'$  et  $\alpha'$  (54). De nombreuses déterminations expérimentales des profils de température et de concentrations justifient leurs conclusions (voir par exemple : 55). Nous insistons sur le fait que dans notre cas, le nombre de Lewis est suffisamment voisin de l'unité pour que l'équation (1) soit applicable même dans des zones où la turbulence est variable et faible.

Enfin, pour des commodités de calcul, nous écrirons cette équation sous une forme un peu différente en utilisant les relations suivantes :

$$n = \frac{P}{KT} \quad ; \quad n_1 = \frac{P_1}{KT} \quad ; \quad \alpha c_p \rho = \lambda$$



où  $P$  est la pression totale supposée constante,  
 $p$  est la pression partielle de vapeur ( $\text{SiO}_2$ , ici)  
 et  $\lambda$  la conductibilité thermique dans l'argon.

Il vient alors :

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\dot{\phi}_M}{\dot{\phi}_H} \cdot \frac{\lambda \cdot kT}{D}$$

De plus,  $\dot{\phi}_M$  sera exprimé en  $\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec.}$  ; Il s'introduit donc un facteur supplémentaire qui est la masse d'une molécule de silice :  $M/N$  ; Soit enfin

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{\dot{\phi}_M}{\dot{\phi}_H} \cdot \frac{\lambda}{G} \\ \text{avec } G &= \frac{DM}{RT} \end{aligned}} \quad (2)$$

N. B. :  $\lambda/G$  est une constante ; en effet,  $D$  varie avec la température comme  $T^{3/2}$  et  $\lambda$  comme  $T^{1/2}$ . Le profil en  $T$  de la pression partielle sera donc lui aussi une droite lorsque le flux  $\dot{\phi}_M$  est constant.

### III-2-2 b) Recherche de conditions aux limites : Influence d'une condensation homogène sur le transfert de matière

Les conditions aux limites de l'équation (2), nécessaires à l'obtention d'une expression des profils de température et de pression partielle, ne peuvent ici être déduites de mesures de ces grandeurs dans le jet, comme c'est le cas pour les études à basses températures. Par contre, la présence du condenseur nous permet de mesurer les flux  $\dot{\phi}_M$  et  $\dot{\phi}_H$  vers ce condenseur, donc la pente  $\partial p / \partial T$  en tout point où la vapeur



n'est pas encore condensée. Nous allons voir que l'étude des conditions dans lesquelles s'amorce cette condensation nous permet de connaître un couple de valeurs de  $p$  et  $T$ , qui complètent alors notre information.

Imaginons une masse semi-infinie de gaz immobile, limitée par une paroi froide ; Les abscisses  $x$  sont comptées normalement à la paroi, croissantes vers le gaz. (figure 4).

Un flux de chaleur constant  $\dot{\phi}_H$  diffuse vers la paroi à travers le gaz qui est alors le siège d'un gradient de température :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = - \frac{1}{\lambda} \dot{\phi}_H$$

Et chaque point dans le gaz peut être caractérisé, soit par son abscisse  $x$ , soit par sa température  $T$ .

Un flux  $\dot{\phi}_M$  de vapeur diluée dans ce gaz, diffuse également vers la paroi, et on a vu que la pression partielle est en chaque point reliée à la température par l'équation 2.

Supposons qu'une partie de cette vapeur se condense avant d'atteindre la paroi, dans des conditions telles que la matière condensée soit évacuée au fur et à mesure qu'elle est produite. De cette façon, nous considérons comme impossible un retour de cette matière vers les zones chaudes, retour qui la ferait s'évaporer à nouveau : il s'en suit que la VITESSE DE PRODUCTION DE LA PHASE CONDENSEE NE PEUT ETRE QUE POSITIVE OU NULLE en tous points. Cette vitesse, notée  $O(x)$ , est donnée, en régime permanent, par la variation du flux de vapeur,  $\dot{\phi}_M$ . Sachant que  $\lambda/G$  est constant : on obtient en dérivant l'équation (2) :

$$O(x) = - \frac{\partial \dot{\phi}_M}{\partial x} = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \cdot \frac{G \cdot \dot{\phi}_H^2}{\lambda^2}$$

Cette dérivation de l'équation (2) suppose que  $\dot{\phi}_H$  n'est pas affecté par la chaleur de condensation de la vapeur ; C'est le cas dans nos expériences, où les quantités de vapeur mises en jeu sont très faibles, voisines de quelques milligrammes par minute.



On voit que dans ces conditions, la courbe  $p(T)$  doit nécessairement être à concavité nulle ou positive en tous points.

Par ailleurs, on sait que cette condensation se produit en un point d'une certaine courbe, que l'on peut nommer "courbe de sursaturation critique", notée  $p_c(T)$ , qui représente pour chaque température la pression critique pour la nucléation de la phase condensée (cf. chapitre 3). Cette courbe peut se déduire en première approximation de la courbe de pression saturante en fonction de la température,  $p_s(T)$ , par une relation de la forme : (cf. annexes).

$$p_c(T) = p_s(T + \text{cte. } \Delta T)$$

Aux pressions partielles très faibles que nous utilisons, la courbe  $p_c(T)$  est donc également à concavité positive.

Nous cherchons à savoir comment se fait le contact entre cette courbe  $p_c(T)$  et le profil réel  $p(T)$ , au point où s'amorce la condensation. Or, par définition,  $p_c$  est une limite supérieure de  $p$ , et nous venons de voir que ces deux courbes sont de même concavité : Le seul contact possible est alors un contact tangentiel et, si on note  $T_1$  la température à laquelle se produit ce contact, on peut écrire :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{T_1} = \left( \frac{\partial p_c}{\partial T} \right)_{T_1} = \frac{\phi_M}{\phi_H} \cdot \frac{\lambda}{G} \quad (3)$$

Cette équation permet alors, comme prévu, de calculer le couple de valeurs :  $p_1$  et  $T_1$ , connaissant la fonction  $p_c(T)$  et les grandeurs  $\phi_M$  et  $\phi_H$  expérimentales.

### III-2-2 - c) Discussion

Cette propriété que nous venons de démontrer était déjà connue ; Elle est vérifiée expérimentalement, par exemple, par Ciborowski (23) qui, traçant des profils expérimentaux de  $p(T)$  dans un jet d'air chaud saturé de naphthalène, observe que ces profils enveloppent précisément la courbe de saturation du naphthalène. Cependant, nous avons présenté cette démonstration pour bien dégager l'hypothèse essentielle : Tout notre rai-





sonnement repose en effet sur le fait que la production  $O(x)$  est positive ou nulle, c'est-à-dire que cette phase ne peut diffuser vers les zones chaudes. Dans le cas de l'étude de Ciborowski, cette condition est évidemment réalisée, puisque les particules sont entraînées dans un jet beaucoup plus rapide que les processus de diffusion granulaire.

Dans les conditions de nos expériences, un fait important nous donne à penser que cette évacuation des particules de condensat est effective : Comme nous verrons au chapitre suivant, des particules de silice, aussi fines que  $650 \text{ \AA}$ , parviennent sur la cible encore assez chaudes pour pouvoir y coalescer en formant un film quasi-continu. Cela implique un déséquilibre thermique très important entre ces particules et le gaz, au cours de la traversée des couches voisines de la cible. Ces couches de gaz doivent donc être traversées rapidement, et ce mouvement rapide ne peut être attribué à la diffusion granulaire qui produit un mouvement statistiquement lent.

Ici encore, on peut imaginer, comme moteur de ce mouvement des particules, des forces de thermophorèse (cf. II-4-2 a). Mais cette fois, on se trouve dans un cas où le rayon  $r$  des grains est inférieur au libre parcours moyen des molécules  $\ell$  et dans un domaine de température où la théorie cinétique des gaz est applicable. Rappelons que dans ce cas, la force exercée sur une particule est donnée par la relation :

$$F_T = - \frac{\pi P \ell r^2}{2 T} \frac{ra}{T} \quad \text{ra étant le gradient de température}$$

Cette force se traduit par un déplacement des particules, dont la vitesse limite s'écrit (56) :

$$V = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{F_T}{\delta \cdot n \cdot m \cdot \bar{V} r^2} = \frac{3}{4} \cdot \frac{ra}{\delta m} \cdot \frac{P \cdot \ell}{\bar{V} \cdot n \cdot T}$$

$n$  est la densité moléculaire du gaz

$m$  la masse des molécules du gaz

$\bar{V}$  est la vitesse moyenne d'agitation thermique

et  $\delta$  est un coefficient dépendant de la nature des chocs entre les molé-



On sait par ailleurs que :

- $p \cdot \ell$  varie linéairement avec  $T$
- $n \cdot T$  ne dépend que de la pression
- $\bar{V}$  varie comme  $T^{1/2}$

Des mesures dans l'argon, avec  $r_a = 50^\circ/\text{cm}$  et une température voisine de la température ambiante conduisent, pour  $r < \ell$ , à des vitesses limites de l'ordre de  $10^{-2}$  cm/sec. (57).

Dans les conditions de nos expériences,  $r_a$  peut être calculée comme  $\phi_H / \lambda$ , soit de l'ordre de  $2 \cdot 10^5$  °C/cm., et l'accroissement de la température introduit encore un facteur 2 en moyenne. L'ordre de grandeur des vitesses de thermophorèse pour ces grains de silice dont nous avons parlé plus haut, serait donc de  $10^2$  cm/sec. ce qui est en effet considérable, à l'échelle d'un phénomène qui s'étend sur quelques dizaines de microns.

N. B. : La vitesse limite fait intervenir la pression totale par  $n$ , et est donc inversement proportionnelle à cette pression : cela expliquerait que dans les expériences de T.B. Selover (24), qui opère sous des pressions relativement basses, de 0,2 atm., les dimensions des particules obtenues soient sensiblement plus faibles que dans nos expériences et celles de Teichner (51). On imagine en effet que les germes de condensation puissent être extraits de la zone de croissance dès leur apparition. Ceci n'est évidemment qu'une hypothèse, mais l'intérêt d'un tel mécanisme, pour des recherches en nucléation homogène, pourrait justifier qu'en soient vérifiés les fondements.

Pour résoudre le problème précis qui nous occupe, il reste à déterminer quelle sera, dans le cas de la silice, la fonction  $p_c(T)$ . On ne sait pas calculer exactement cette pression critique, car on ignore l'influence de la présence probable de particules électrisées résultant de la décharge H.F. génératrice du plasma. Cependant, il est certain que cette pression critique se trouve comprise entre la pression



critique classique, calculée suivant la théorie de Volmer, et la pression saturante, comme nous verrons au chapitre suivant (III-3-1 c). Dans ces conditions, si on prend pour  $p_c$  la pression suivant Volmer, l'erreur que l'on fait est inférieure à l'incertitude sur les données thermodynamiques de la silice (calcul en annexes), qui conduit à un facteur 3 sur la pression saturante.

### III-2-3 EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX EN TRANSFERT DE MATIERE

La connaissance de la température,  $T_2$ , à la frontière de la "couche limite", et des flux de matière au condenseur, doit permettre suivant les équations (2) et (3), de calculer la pression partielle correspondante,  $p_2$ . On doit alors observer, suivant le schéma développé en (III-2-1), que  $p_2$  est proportionnel au débit de matière à l'évaporateur,  $E$ . En fait, l'imprécision sur  $T_2$ , mesurée à l'aide des relations entre la température de la cible et le flux de chaleur, conduit à des erreurs importantes. Nous avons donc opéré suivant le processus inverse, qui consiste à recalculer  $T_2$  à l'aide de  $\phi_M$  expérimental, avec la condition sur  $p_2$  d'être proportionnel au débit de matière à l'évaporateur  $E$ , lui-même expérimental.

Le calcul a été conduit de la façon suivante :

- On pose une séquence de valeurs de  $T_1$  entre des limites arbitraires, suffisamment éloignées pour contenir le phénomène :

$$T_1 \text{ fixe ; } p_s = \exp \left( A - \frac{B}{T_1} \right) \text{ et } p_c = p_s (T_1 + \Delta T)$$

soit enfin :

$$\frac{\partial p_c}{\partial T} = \exp \left[ A - \frac{B}{T_1 + \Delta T_1} \right] \cdot \frac{B}{(T_1 + \Delta T_1)^2} \cdot \left( 1 + \frac{T_1}{2} \right)$$

On calcule alors :



$$\Phi_M(T_1) = G \frac{\Phi_H}{\lambda} \cdot \frac{\partial p_c}{\partial T}$$

N. B. : Les grandeurs A, B, G,  $\lambda$ ,  $\Delta T$  sont calculées en annexe. On y donne aussi les références bibliographiques. Par ailleurs  $\Phi_H$  est expérimental.

- On choisit alors  $T_2$  (voisin de la valeur obtenue par  $\Phi_H$ )

Pour  $T_1 < T_2$  on pose :

$$p_2(T_1, T_2) = p_c(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Phi_M}{\Phi_H \cdot G} dT$$

(pour  $T_1 > T_2$  le calcul n'a plus de sens)

- D'où une fonction  $p_2 = f(\Phi_M)$  qui doit être proportionnelle à

$E = f(\Phi_M)$  expérimentale.

Si cette condition n'est pas réalisée, on refait la deuxième partie du calcul, avec une autre valeur pour  $T_2$ , ceci jusqu'à obtenir la meilleure coïncidence possible.

Ce calcul a été fait sur machine électronique CAB. 500.

- pour la série I, on trouve  $T_2 = 2.050 \text{ } ^\circ\text{K} \pm 10$  avec entre  $p_2$  et E un facteur de proportionnalité de 0,079 (pl. I)
- pour la série II,  $T_2$  ne peut avoir varié puisque seule la température de cible est changée. A E constant, on doit donc trouver, d'après l'équation (3) que  $\frac{\Phi_{MII}}{\Phi_{MI}} = \frac{\Phi_{HII}}{\Phi_{HI}}$  ce qui est assez bien vérifié (Pl. I).
- pour la série III, la géométrie du plasma et la puissance du générateur ont été modifiées. On trouve  $T_2 = 2.100 \text{ } ^\circ\text{K}$  avec un facteur de proportionnalité entre  $p_2$  et E de 0,095 (pl. II).





Donc, on obtient de cette façon, des températures  $T_2$  qui ne sont pas significativement différentes de celles obtenues par mesure directe de  $\bar{\Phi}_H$ , tout en retrouvant assez bien les variations de rendement du condenseur avec le flux total émis  $E$ , du moins dans la partie des courbes où  $T_1$  est inférieure à  $T_2$ .

Il est remarquable par ailleurs que, à la limite  $T_1 = T_2$ , les courbes expérimentales en rendement (pl. III) présentent un point d'inflexion à partir duquel le rendement se stabilise à une valeur constante qui ne dépend même plus de la température de la cible. Ceci semble logique si l'on se souvient qu'à partir de cette limite, la condensation se produit au cours de la traversée de la résistance  $R_1$  c'est-à-dire dans une région où le transport est plus barycentrique que diffusionnel. Le rendement du condenseur devient alors tributaire d'un effet purement mécanique, indépendant des concentrations, flux de chaleur, et température de cible.

Enfin, comme on peut s'y attendre, c'est au voisinage de cette limite que se produit dans tous les cas le changement de régime en trempe thermique de la vapeur, qui se traduit par le passage d'une structure de films vitreux à une structure de poudres cristallisées (cf. Chap. 3).

#### III-2-4 DISCUSSION

En résumé, nous avons imaginé un modèle relativement grossier, fondé sur la notion d'une couche limite gazeuse enveloppant la cible. Les transports de matière et de chaleur se font à travers cette couche limite, par diffusion (moléculaire et turbulente) et par thermophorèse pour la phase condensée, laquelle se forme par nucléation homogène.

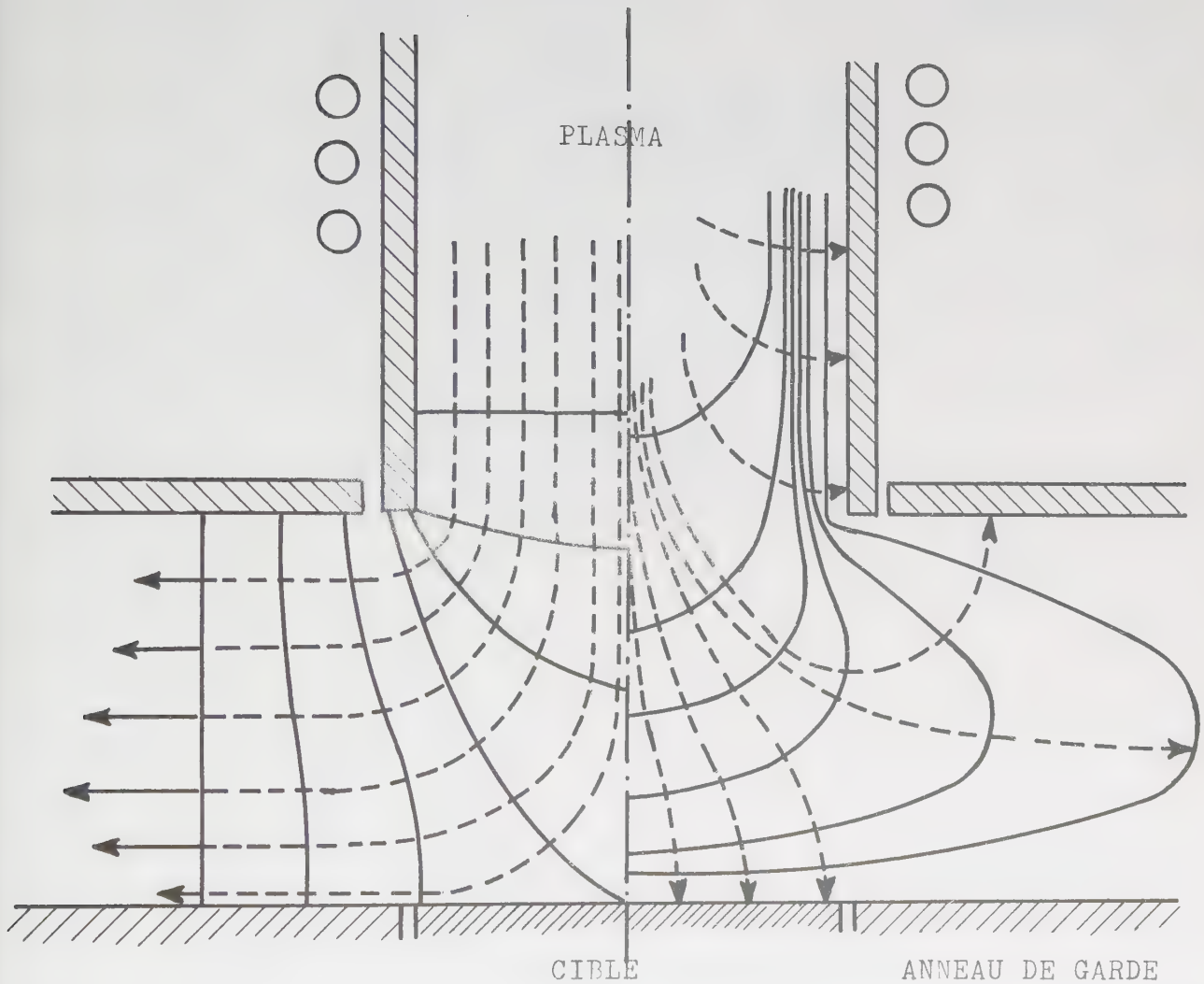
Ce modèle, très schématique, n'a pas la prétention de représenter la réalité exacte. Son principal mérite, à nos yeux, est de résumer en un seul paramètre,  $T_0$ , qui est la température à la frontière



externe de la couche limite, l'ensemble des grandeurs relatives à la géométrie du four, à sa puissance, à la nature et la température du condenseur, à la vitesse du gaz, etc... Ceci est d'autant plus utile que  $T_2$  est facilement accessible à l'expérience, par de simples mesures de flux de chaleur (avec une précision médiocre, il est vrai). Par ailleurs, on peut de cette façon avoir une idée de la température  $T_1$  à laquelle se produit l'apparition de la nouvelle phase, et nous allons voir l'intérêt de cette notion.



FIGURE I



ÉCOULEMENT BARYCENTRIQUE

Trajectoires - - - -  
 Normales aux trajectoires  
 —————

TRANSPORTS DIFFUSIONNELS

Lignes de flux - - - -  
 Equipotentiellles —————



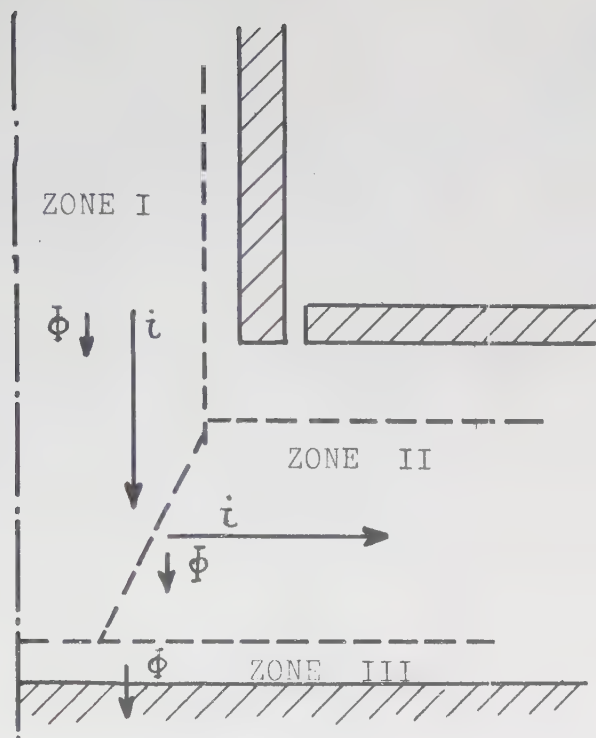


FIGURE 2

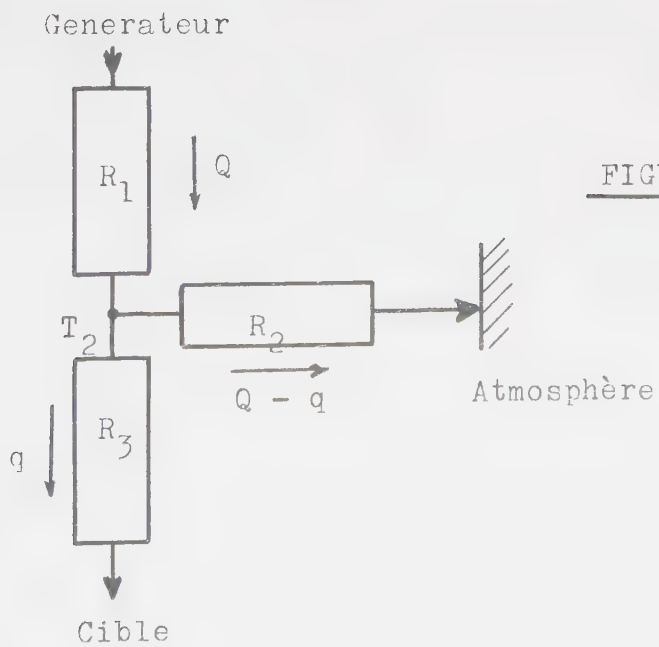


FIGURE 3





# PLANCHE I

SERIES I ET II

$\Phi_M$

(mg.cm<sup>-2</sup>.mn<sup>-1</sup>)

FLUX DE MATIERE AU CONDENSEUR :

I

o et ▲

CALCULE EN FONCTION DE  $p_2$

EXPERIMENTAL EN FONCTION  
DU DEBIT E

Rapport de proportionn-  
alité :

$$\frac{p_2}{E} = 0,079 \cdot \frac{\text{baries}}{\text{mg/mn}}$$

0,5

*rendement limite (experimental)*

I

II

$$T_1 = T_2 = 2050 \text{ } ^\circ\text{K}$$

p (baries)

5

I

2

3

4



# PLANCHE II

## SERIE III

$\Phi_M$  ( mg.cm<sup>-2</sup>.mn.<sup>-1</sup> )

FLUX DE MATIERE AU CONDENSEUR :

— 2 — CALCULE EN FONCTION DE  $p_2$

▲ EXPERIMENTAL EN FONCTION DE E

Rapport de proportionnalité

$$\frac{p_2}{E} = 0,095 \cdot \frac{\text{baries}}{\text{mg/mn.}}$$

1,5

I

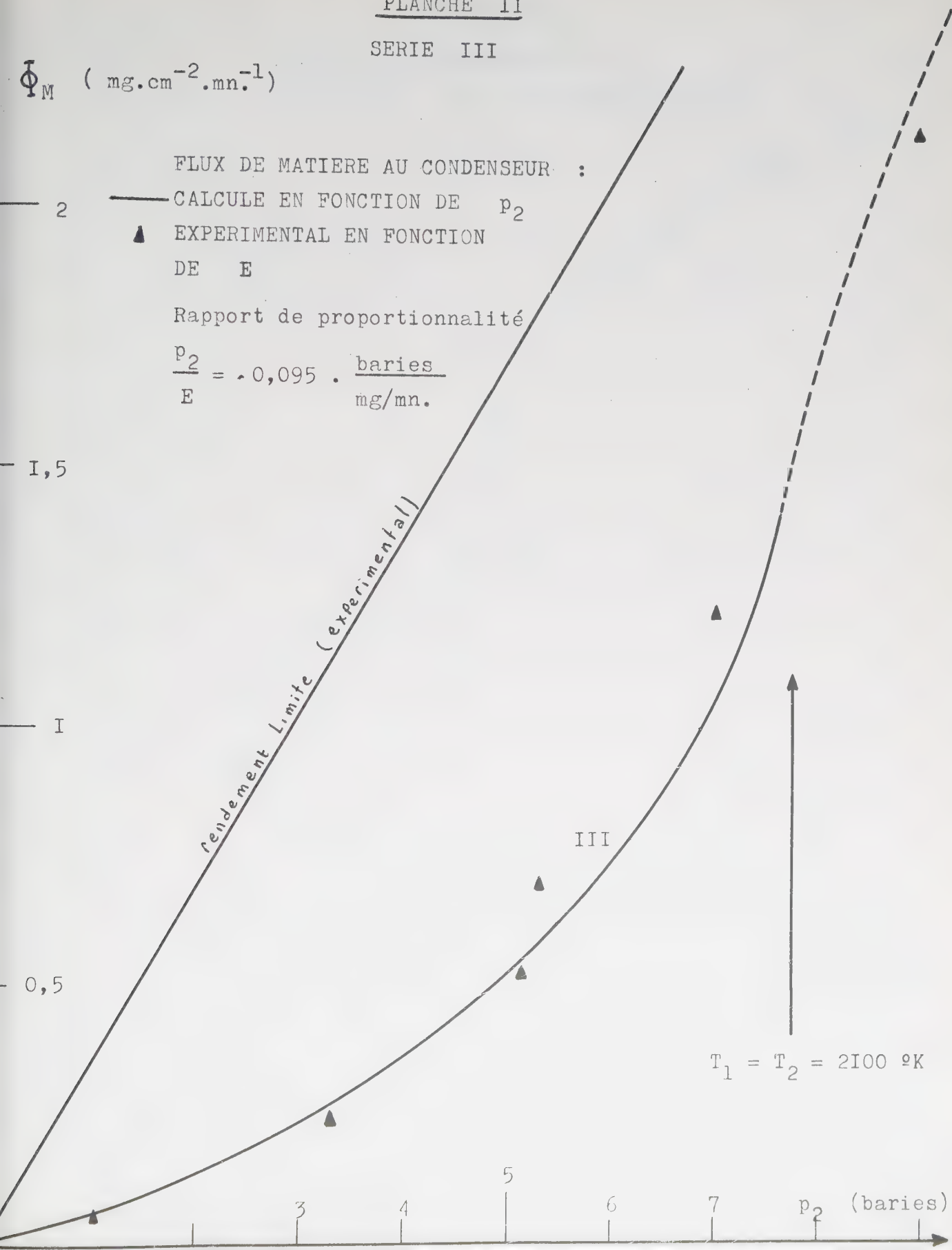
0,5

rendement limite (experimental)

III

$$T_1 = T_2 = 2100 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$p_2$  (baries)

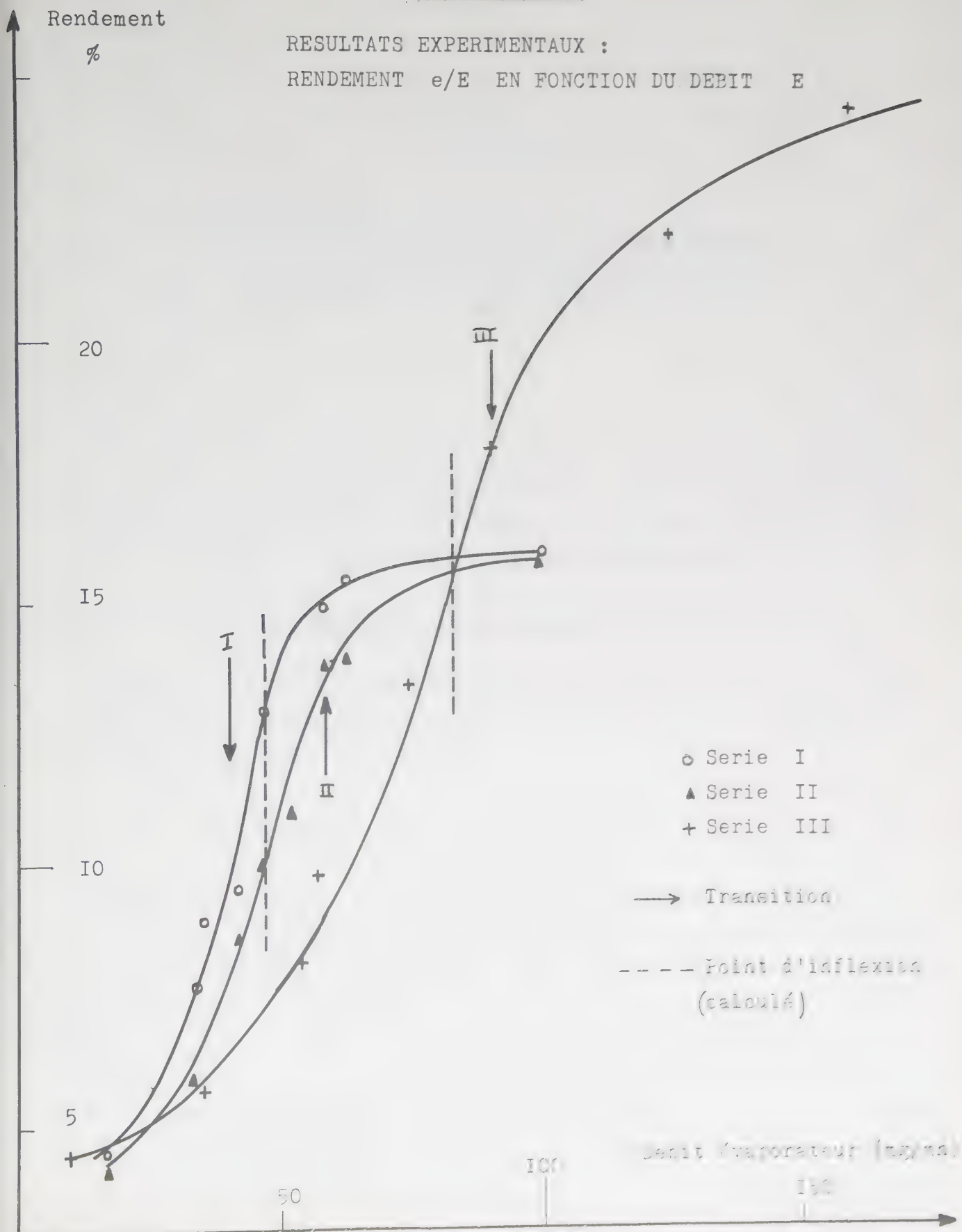




# PLANCHE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX :

RENDEMENT  $e/E$  EN FONCTION DU DEBIT  $E$





## CHAPITRE III

### INTERPRETATION QUALITATIVE DES RESULTATS OBTENUS

#### EN CONDENSANT DES VAPEURS DE $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$

Dans ce chapitre, nous essayons, à la lumière des connaissances actuelles sur la germination des phases, de prévoir qualitativement les différents types de condensats possibles. Ceci nous permet de classer, par mécanismes de formation, les films obtenus expérimentalement.

#### III-3-1 RAPPEL DE NOTIONS RELATIVES A LA NUCLEATION

III-3-1-a) D'après la théorie générale de la germination, suivant Volmer, l'enthalpie libre d'un cristal de  $n$  particules, dans un milieu nourricier infini, s'écrit (58)

$$\Delta G(n) = - n k T \cdot \log \beta + \sum_j \sigma_j S_j$$

$\beta$  est le dépassement du milieu nourricier, c'est-à-dire le rapport entre l'activité des particules dans ce milieu et leur activité dans un milieu identique saturé par rapport à un cristal infini.

$\sigma_j$  est l'énergie de la surface  $j$  du cristal

$S_j$  est l'aire " " " " "

Volmer montre que  $\Delta G(n)$  est maximum pour :





$$n = n^* = \frac{8}{27} \cdot \left[ \frac{\sum \sigma_j c_j}{kT \cdot \log \beta} \right]^3$$

et vaut alors :

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \cdot \frac{(\sum \sigma_j c_j)^3}{(kT \cdot \log \beta)^2}$$

( $C_j = S_j / (n_j)^{2/3}$  est un facteur géométrique introduit pour la commodité du calcul).

$\Delta G^*$  représente une enthalpie libre d'activation de germination, et c'est à partir de là que l'on calcule les fréquences de germination :

- soit dans une phase vapeur (Volmer et Flood) (59)
- soit " " " liquide (Turnbull) (60)
- soit en solution aqueuse (Kern et Gindt) (61)

III-3-1-b) Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire celui de la condensation homogène d'une vapeur, on écrit cette fréquence :

$$J = K \cdot \exp \left( \frac{-\Delta G^*}{kT} \right) \quad (J \text{ en cm}^{-3} \text{ sec}^{-1})$$

Le facteur pré-exponentiel K se calcule en considérant les répartitions des nombres de germes en fonction de n, et les probabilités de passage de n à n+1. Il serait ici de l'ordre de  $10^{26} (\text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1})$  selon Volmer et Flood (59).

Si on exprime  $\beta$  comme un rapport de pressions partielles (en solution diluée), la loi de Vant'Hoff s'écrit :



$$kT \cdot \log \beta = \Delta H_t \cdot \frac{T_s - T}{T_s}$$

T est la température du milieu

$T_s$  est la température d'équilibre des deux phases pour la pression partielle considérée

$H_t$  est la chaleur de transformation

D'où l'expression de J que nous utiliserons par la suite :

$$J = K \cdot \exp \left[ - \frac{4}{27} \cdot \frac{(\sum \sigma_j c_j)^3 T_s^2}{k T \cdot \Delta H_t^2 \cdot (T_s - T)^2} \right]$$

Si on étudie le passage vapeur-liquide, on prendra :

$T_s$  = température d'équilibre de la vapeur avec le liquide

$\Delta H_t$  = chaleur d'évaporation

$\sigma$  = énergie de surface pour le liquide en présence du milieu nourricier  
(pas d'indice)

Si on étudie le passage vapeur-cristal, on prendra :

$T_s$  = température d'équilibre de la vapeur avec le cristal

$\Delta H_t$  = chaleur de sublimation

$\sigma_j$  = énergie de surface pour le cristal en présence du milieu nourricier.

Lorsque l'on étudie la fonction J(T), on constate que J reste très petit pour T décroissant, jusqu'à une valeur que nous notons,  $T_1$ , cri-



tique pour laquelle  $J$  passe brutalement à des valeurs élevées. Ce passage est assez brutal pour que l'on puisse définir  $T_1$  comme la température à laquelle  $J = 1$  (fig. 2).

III-3-1-c) La notion de fréquence de germination, qui est une cinétique des changements de phases, conduit à rechercher la nature de la nouvelle phase formée, non pas comme étant en équilibre dans les conditions considérées, mais comme celle qui a la plus grande probabilité de se former.

Si  $T_1$  est supérieure à la température de fusion, la nouvelle phase sera évidemment liquide (la seule qui puisse exister).

Mais si  $T_1$  est inférieure à la température de fusion, la nouvelle phase peut encore être liquide. En effet, le terme  $\log$  n'est pas très différent pour les systèmes vapeur-liquide et vapeur-solide, du moins lorsque l'on est pas trop loin du point de fusion. De sorte que le facteur prépondérant dans ce cas est celui de l'énergie de surface, laquelle est en général sensiblement plus élevée pour le cristal que pour le liquide. Et il se passe que la fréquence de germination du liquide devient grande alors que celle du cristal est encore négligeable (fig. 1 et 2). C'est là un phénomène tout à fait général, qui conduit à de véritables "synthèses métastables".

Il faudra que la vapeur soit saturée largement en dessous du point de fusion pour que l'on obtienne directement le cristal. Par exemple, Yu.F.Kornik (62), étudiant la condensation sous vide de métaux, signale qu'il observe la formation d'une phase liquide sur le condenseur pour des températures décroissantes jusque  $2/3$  de la température de fusion environ. La généralité de cette valeur  $2/3$  étant limitée à celle de relations du type  $\frac{\Delta H_f}{RT_f} = \text{cte}$  et  $\frac{\sigma^l}{\sigma^{c,e}} = \text{cte}$  dans les métaux du système cubique compact.



Dans notre appareil, la présence du plasma implique une concentration importante d'ions. Or, on sait que la présence d'une charge électrique dans un agglomérat de particules produit un champ superficiel, d'effet opposé à celui des  $\sigma$ . Ceci abaisse donc l'énergie d'activation de germination, ce qui revient à faciliter celle-ci, quelle que soit l'espèce que l'on doit obtenir. On ne peut pourtant pas considérer que les ions vont constituer des germes de la phase qui se serait formée en leur absence. En effet, l'abaissement des  $\beta$  critiques en valeur absolue augmente leurs écarts relatifs, et par conséquent rétrécit le domaine de température où se fait la synthèse métastable. Il s'agit d'un effet que l'on n'a pas les moyens de calculer, de sorte que l'on ne cherchera pas ici à donner des valeurs numériques des limites de ce domaine.

III-3-1-d) Quel est alors le comportement d'une phase liquide divisée comme celle formée dans le premier cas ?

Dans un récent travail, Kern et Bienfait (63) étudient la germination d'un cristal dans une gouttelette de liquide de rayon  $r$ , elle-même au sein d'une vapeur infinie. Si  $(n^c)$  est le nombre de particules dans le cristal, son enthalpie libre est alors :

$$\Delta G = -n^c kT \cdot \text{Log } \beta + (n^c)^{2/3} \sum_j \sigma_j c_j^c - U n^c$$

Le terme  $U n^c$  supplémentaire est un terme d'énergie volumique négligé habituellement, et s'écrit, suivant le 1er terme d'un développement limité :

$$U = \frac{p^p - p^c}{p^p p^c} \cdot \frac{M}{N} \cdot \left( p - \frac{2\sigma^p}{r} \right)$$

On voit que pour  $r$  faible,  $2\sigma^p/r$  peut être très supérieure





à P, et U non négligeable. L'étude de Kern et Bienfait aboutit dans ce cas à une formulation de la fréquence de germination :

$$J^{\ell,c} = K' \cdot \exp \left[ -\frac{4}{27} \frac{\left( \sum_J \sigma_J^{\ell,c} \right)^3 / kT}{\left[ \Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f} + \frac{\rho^\ell - \rho^c}{\rho^\ell \rho^c} \cdot \frac{M}{N} \left( P - \frac{2\sigma^\ell}{r} \right) \right]^2} \right]$$

K', d'après Turnbull vaut (60) :

$$K' = \frac{\eta k T}{h} \cdot \exp \left[ \frac{-\Delta H^*}{k T} \right]$$

où  $\Delta H^*$  est une énergie d'activation de diffusion dans la phase liquide.  
(  $\Delta H^*$  intervient dans la viscosité du liquide ).

Et comme on s'intéresse à des phases divisées, il y a lieu de considérer la fréquence dans le volume d'une goutte de sorte que l'on prendra :

$$K' = V^\ell \cdot \frac{\eta k T}{h} \cdot \exp \frac{-\Delta H^*}{k T} \quad \text{avec} \quad V^\ell = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Comme dans les cas  $J^{\nu,c}$  et  $J^{\nu,\ell}$ , il existe une température critique, notée  $T_c$ , telle que pour  $T = T_c$ ,  $\log J = 0$  et pour  $T = T_c - \varepsilon$ , J soit très élevé.

Pour la plupart des matériaux que nous aurons à utiliser, on a  $\rho^\ell - \rho^c > 0$ . Les facteurs  $V^\ell$  et  $\frac{2\sigma^\ell}{r}$  vont donc agir en sens inverse



et il y a lieu d'étudier le comportement de  $J$  lorsque  $r$  diminue.

Aux faibles dépassements, (inférieurs au dépassement critique pour le liquide infini, ou voisins) et pour  $T_f = T = \text{cte}$ ,  $J$  décroît d'abord comme  $r^3$  ; puis lorsque  $U$  est de l'ordre de :

$$U \approx \Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f}$$

$J$  redevient rapidement élevée.

(comme dans le cas de  $J(T)$  puisque  $U$  et  $(T_f - T)$  jouent des rôles symétriques). Il est même possible de calculer  $r$  tel que  $J = 1$  pour un dépassement nul. (A ce propos il faut rappeler que  $r$  est limité dans la réalité au rayon du germe de cristal dans le liquide).

Pour des dépassements importants, le terme  $-\frac{\Delta G^*}{KT}$  sur lequel agit  $U$  devient petit, et ses variations relatives négligeables. La fréquence  $J$  n'est plus influencée que par  $r^3$  dans le terme pré-exponentiel, et est donc décroissante avec  $r$  quelqu'il soit.

On comprendra mieux l'importance de cette influence du rayon en faisant remarquer que, pour les liquides, du fait de la viscosité rapidement variable avec la température (terme  $\Delta H_f^*$ ), la fonction  $J(T)$  passe par un maximum, et que le domaine de germination, en température, limité supérieurement par  $T_c$ , l'est aussi inférieurement (fig. 3). D'où l'importance d'un facteur  $r$  par lequel la température critique peut être soit diminuée, soit augmentée, ce qui modifie sensiblement le domaine en  $T$  où la cristallisation est possible. Ceci bien que, dans l'ensemble, une forte dispersion du liquide soit défavorable à la cristallisation (par exemple, on a calculé une fonction  $T_c = f(r)$  pour la silice (fig. 4 et annexes).

En résumé, on peut retenir, par les seules considérations qui précèdent, trois processus de condensation homogène d'une vapeur :



- Une "condensation directe" conduisant à une phase cristallisée sans passage intermédiaire au liquide. S'il existe plusieurs structures cristallisées possibles, la phase solide stable sera celle qui correspond à la température de condensation. Mais, par un raisonnement analogue au précédent, on est conduit à penser que ce ne sera pas forcément cette phase qui va se former, surtout si son énergie de surface est élevée.
- Une condensation "indirecte" conduisant aussi à une phase cristallisée, mais avec passage intermédiaire par la phase liquide. Dans ce cas, la phase solide stable sera celle qui correspond à la pression exercée dans les gouttelettes liquides par le champ superficiel :  $2\sigma^L/r$ , et la température de cristallisation de ces gouttes.
- Enfin, une condensation que l'on pourrait qualifier "d'incomplète" lorsque, dans le cas précédent, le rayon  $r$  est tel que les conditions de cristallisation sont les plus défavorables. On obtient alors un verre.

### III-3-2 CONSEQUENCES PRATIQUES

Il faut maintenant préciser les différents systèmes de trempe qui interviennent dans le dispositif que nous avons décrit, d'une paroi froide opposée au jet de plasma.

- Signalons d'abord la trempe des particules condensées qui frappent la paroi froide : les dimensions de ces particules n'excèdent jamais 2.000 Å. On peut donc considérer que, eu égard à une inertie thermique très faible, la vitesse de refroidissement au moment de l'impact est très grande, comparée aux cinétiques de changement de structure en phase liquide ou solide.
- Une autre forme de trempe intervient, dans la phase gazeuse seule, au niveau où se produit la condensation homogène. On sait en effet que dans un gaz immobile parcouru par des flux de chaleur et de matière, les températures et concentrations sont stationnaires en régime permanent et il n'y a pas à proprement parler de trempe de la vapeur. Mais si la turbulence



du gaz augmente, ceci n'est plus vrai : il se produit un refroidissement de l'ensemble du gaz, par mélangeage, dont la vitesse si elle est de l'ordre des "temps de latence" de la germination peut influencer la fréquence  $J$  de la nouvelle phase, donc la dispersion. (Le temps de latence peut se définir comme le temps qui sépare l'établissement d'une sursaturation et l'apparition de la fréquence de germination stationnaire correspondante ; en phase gazeuse il est de l'ordre de  $10^{-7}$  seconde).

- Enfin une troisième forme de trempe est celle subie par les grains au cours du transport entre leur lieu de naissance et l'impact sur la cible. Si l'on suppose une vitesse de circulation des grains indépendante de leur taille, (ce qui est assez bien vérifié pour le transport par effet radiométrique) (cf. III-2-2 c), on sait que l'écart limite de température entre les grains et le gaz varie en  $1/r$ . De sorte que la température atteinte par les grains au moment de l'impact notée  $T_3$ , sera d'autant plus basse que ces grains seront petits.

Du point de vue hydrodynamique, on sait qu'à une distance de plus en plus grande de la cible, la turbulence et la température du flux gazeux augmentent. Si l'on augmente la concentration de vapeur, donc la température  $T_1$ , le point où se produit la condensation s'éloigne de la paroi, c'est-à-dire que celle-ci a lieu dans des conditions de turbulence plus importante : il s'ensuit que la vapeur est "trempée" et, comme nous avons vu, la dispersion de la nouvelle phase augmente. Nous voyons que, en agissant sur la seule pression de vapeur condensable, nous agissons à la fois sur la température de condensation,  $T_1$ , et sur la dispersion des produits condensés. Il est alors possible, comme nous allons le voir, de provoquer les processus de désublimation décrits précédemment.

Rappelons tout d'abord les ordres de grandeur des températures qui interviennent ici (cf. chapitre II) :

$T_1$ , température de condensation, varie de 1.900 à 2.100 °K

$T_2$ , " à la frontière externe de la couche limite, est suivant les





conditions expérimentales, comprise entre 2.050 et 2.100 ° K

$T_3$ , température des grains qui frappent la cible, est peu différente de  $T_1$  pour des grains de plus de 600 Å de diamètre,

$T_f$ , température de fusion vaut 1.880 °K pour  $\text{SiO}_2$  (quartz), 2.320 °K pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et 2.980 °K pour  $\text{ZrO}_2$ ,

$T_c$  est la température critique de cristallisation.

### III-3-2-a) Cas d'une pression partielle de vapeur très faible

Dans ce cas, la température  $T_1$  est très inférieure à la température de fusion  $T_f$ . On doit donc obtenir une nucléation directe de cristal.

Ceci correspondant à des quantités trop faibles de produit avec  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , n'a été observé en pratique que pour la zircone dont le point de fusion est beaucoup plus élevé. Rappelons que les cristallites formés, d'une dimension inférieure à 50 Å sont d'une variété cubique ( $a = 5,07$  Å). La même variété est obtenue par le mécanisme indirect, comme nous verrons plus loin. Cependant, l'examen des clichés de diffraction permet de distinguer nettement les deux produits, par la continuité des anneaux et leur finesse, qui indiquent une cristallisation plus parfaite dans le cas présent.

### III-3-2-b) Cas d'une pression partielle intermédiaire.

Lorsqu'on augmente la pression partielle de vapeur condensable, la température  $T_1$  se rapproche de  $T_f$ . On doit obtenir, à partir d'un certain stade, une germination, non plus de solide, mais de liquide, surfondu d'abord, puis stable si  $T_1$  dépasse  $T_f$ . Si le gradient de température dans le gaz au voisinage de la paroi est suffisant,  $T_1$  est encore inférieure à  $T_2$  et l'isotherme  $T_1$  se trouve dans une zone de faible turbulence. La dispersion du liquide condensé est donc faible. La température  $T_c$  est alors minimale, ainsi que l'écart  $T_1 - T_3$ . Le liquide a la possibilité de parvenir sur la cible sans cristalliser, et ceci conduit à la formation d'un film amorphe.



Ce cas a été observé en pratique très facilement avec  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On distingue nettement sur les microscopies électroniques de ces films, des domaines d'une dimension homogène (650 à 1.000 Å suivant les cas) qui correspondent aux particules liquides qui ont été gelées au moment de l'impact.

N. B. : La synthèse de liquide n'est métastable que dans le cas de l'alumine. ( $T_f = 2.050^\circ\text{C}$ ).

Pour la zircone, nous n'avons pas pu réaliser, dans notre appareil, un gradient de température suffisant, et  $T_2$  est trop inférieur à  $T_f$ . On passe directement au cas suivant, avec tout de même un stade intermédiaire où l'on obtient des films, mais qui sont cristallisés et probablement poreux, ce stade étant le résultat d'un mélange des trois processus envisagés ici.

### III-3-2-c) Pression partielle élevée

Si on augmente encore la concentration de vapeur, le point où se produit la condensation s'éloigne encore de la paroi. Lorsque  $T_1$  et  $T_2$  sont équivalentes, on atteint les zones très turbulentes, et la dispersion de la phase liquide devient grande. On tend donc vers un domaine où  $T_c$  est de nouveau élevé, et où la différence  $T_1 - T_2$  devient grande. Ces deux effets se combinent pour faire que le produit soit solide avant de toucher la cible. Mais ils sont antagonistes en matière de structure, de sorte que le produit sera une poudre très fine, soit amorphe, soit cristallisée, suivant les matériaux et les conditions expérimentales.

Avec la silice, nous avons obtenu des poudres de quartz pour des valeurs de  $T_2$  inférieures à  $2.050^\circ\text{K}$  (faible puissance ou onduleur) et de la silice amorphe pour  $T_2$  voisin de  $2.100^\circ\text{K}$  (pleine puissance). Dans les deux cas, la poudre se présente sous des dimensions de 100 à  $200\text{ Å}$ . Le diamètre des grains est à rapprocher du rayon calculé, pour lequel  $T_c$  est



maximale (fig. 4).

Avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ , on obtient aussi des poudres très fines (jusque 80 Å) qui sont toujours cristallisées, et présentent respectivement les structures de l'alumine  $\delta$  et de la zircone cubique.

D'autres auteurs travaillant dans des conditions thermiques semblables, sans paroi froide, ont obtenu de la silice amorphe et de l'alumine  $\delta$ , sous des dimensions voisines de 100 à 400 Å (51).



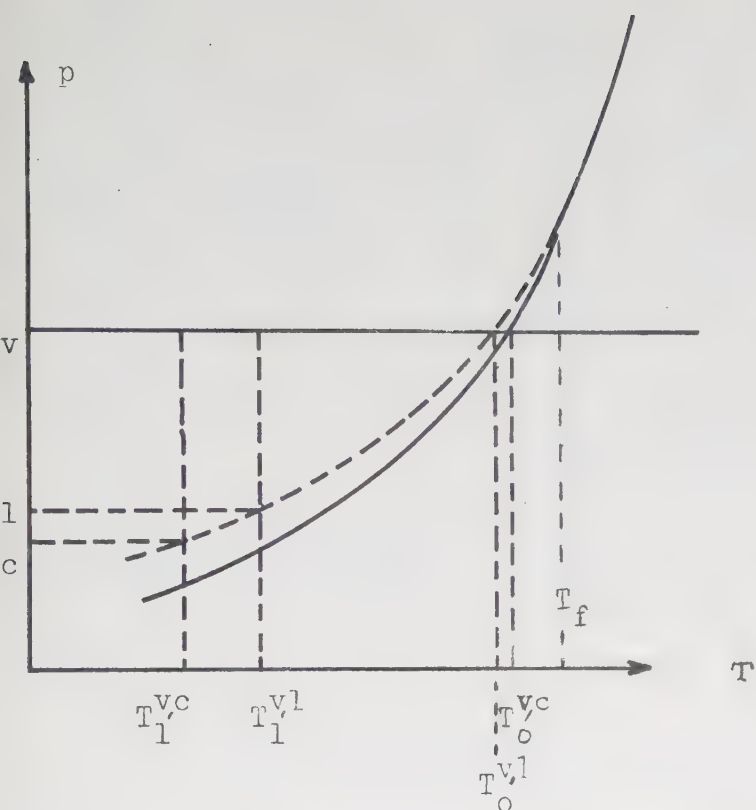


FIGURE 1

DIAGRAMME D'EQUILIBRE  
EN  $p = f(T)$

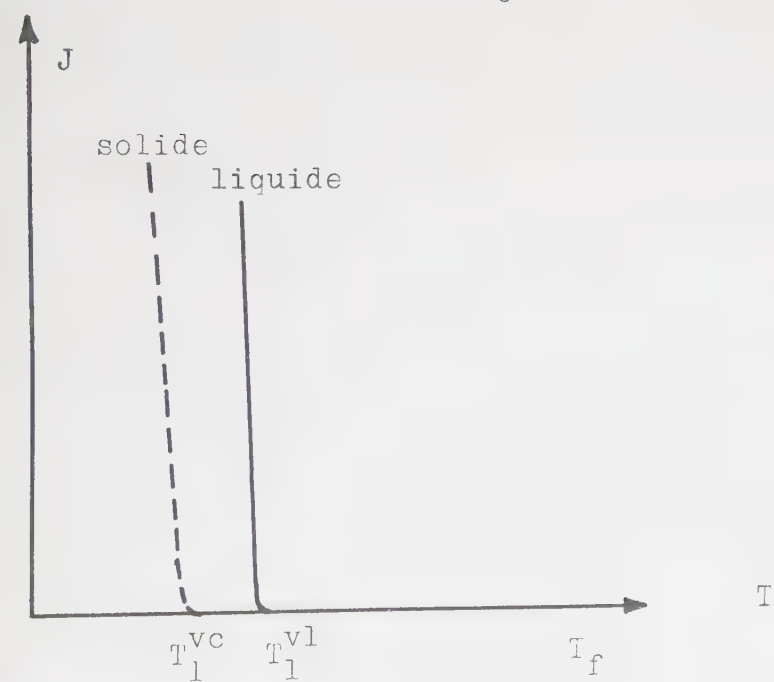


FIGURE 2

FREQUENCE DE VIBRATION  $J$   
POUR LE LIQUIDE ET LE SOLIDE  
A PARTIR DE LA PRESSION VARIANTE  
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE





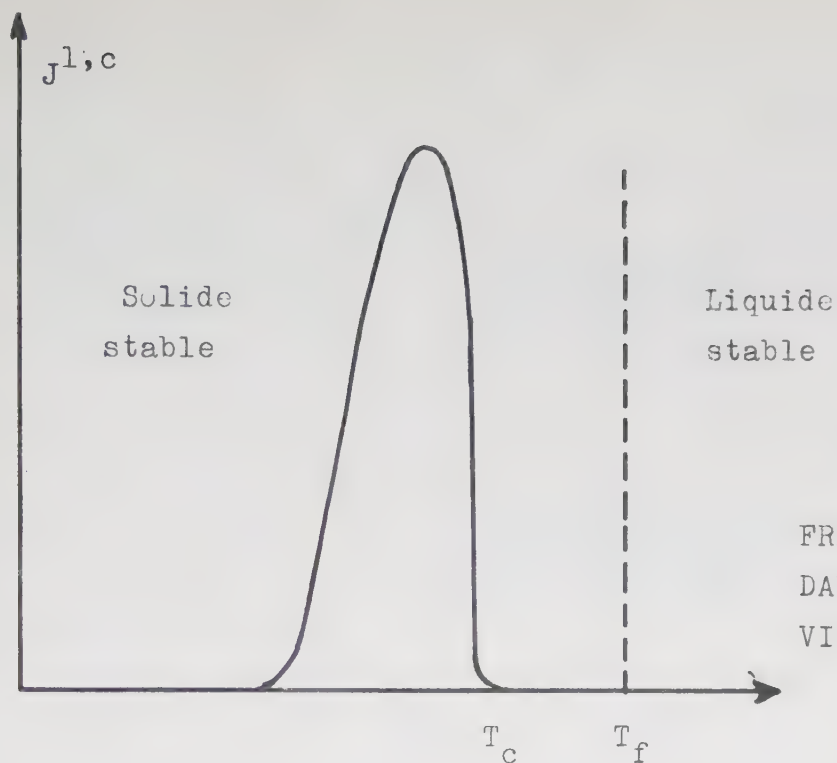


FIGURE 3

FREQUENCE DE GERMINATION  
DANS LE CAS D'UN LIQUIDE  
VISQUEUX

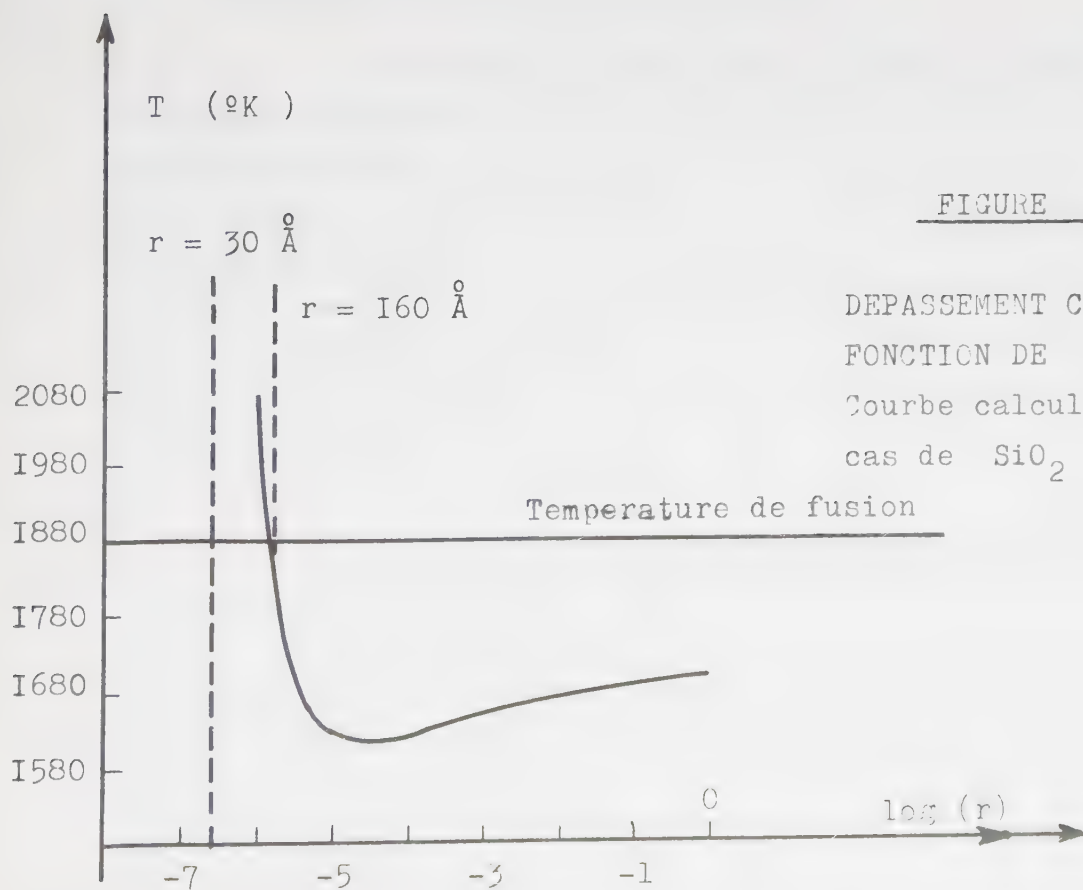


FIGURE 4

DEPASSEMENT CRITIQUE EN  
FONCTION DE  $\log(r)$   
Courbe calculée pour le  
cas de  $\text{SiO}_2$



## QUATRIEME PARTIE

---

### CONCLUSION

#### IV-1 RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS

Nos efforts ont porté sur deux étapes complémentaires de l'opération physico-chimique qui consiste à traiter dans un plasma un matériau initialement solide ou liquide, et à le récupérer par désublimation après passage par la phase vapeur. (Les problèmes techniques que nous avons eu à résoudre ne seront rappelés que pour signaler quelques améliorations possibles). Pour ne pas restreindre la portée de cette étude, nous avons traité ces deux aspects séparément et dans une optique la plus générale possible. Il en résulte deux grandes classes de résultats que nous allons rappeler rapidement :

##### IV-1-a) Traitements thermiques de particules injectées dans le plasma

Nous avons dit, en discutant le choix de notre programme, que ce problème n'avait été abordé, avant nous, que d'une façon tout à fait qualitative, en vue d'applications industrielles immédiates. Notre premier



souci fut donc de rechercher une description mathématique du phénomène. Cela conduit à l'établissement d'un modèle schématique qui définit les grandeurs fondamentales nécessaires à décrire les conditions d'utilisation du plasma. Ces grandeurs sont :

- Le flux moyen d'énergie transmis du plasma vers le matériau traité
- Le temps de séjour des particules de ce matériau dans le plasma
- Une température limite qui serait celle atteinte par ces particules au bout d'un temps de séjour infini dans le four.

La connaissance de ces trois grandeurs suffit alors pour calculer la loi de variation de la température pour un matériau donné, en utilisant un système d'équations adimensionnelles convenables, résultant du modèle ci-dessus.

Nous avons ensuite développé des méthodes de mesure dont les résultats, traités au moyen des mêmes équations, conduisent à l'évaluation de ces grandeurs fondamentales. On remarquera que les flux de chaleur sont très élevés ( $6 \text{ à } 10.000 \text{ cal.cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) en comparaison de ceux que l'on rencontre habituellement.

Enfin, nous avons étudié, au mieux des performances de notre appareil, l'influence de quelques paramètres importants sur les variations de ces flux : Ainsi, nous observons une variation linéaire en fonction de la puissance dissipée à l'inducteur et nous obtenons, en fonction de la vitesse des particules, une variation qui ressemble à celle des coefficients de convection dans des conditions plus classiques. Enfin, il semble que la dimension des particules n'intervienne, dans l'efficacité globale du traitement thermique, que par la surface spécifique qui en résulte.



#### IV-1-b) Désublimation

La technique expérimentale que nous avons utilisée particulièrement nos résultats au cas de la désublimation au voisinage d'une paroi froide. L'exploitation de ces résultats conduit ici encore à l'établissement d'un modèle mathématique qui tient compte des propriétés thermodynamiques du produit, et permet d'atteindre la notion de température de condensation homogène. L'ensemble des paramètres de fonctionnement du four se trouve réduit à une seule grandeur, facilement accessible, qui est la température à la frontière externe d'une couche-limite de gaz entourant le condenseur. Cette température doit être entendue comme une limite au-dessous de laquelle les processus de diffusion moléculaire deviennent plus importants que ceux de diffusion turbulente, ceci du fait de la proximité d'une paroi immobile.

La connaissance de ce modèle permet alors de mieux comprendre les mécanismes cristallographiques qui conduisent aux différentes structures et textures des dépôts de matière sur le condenseur.

IV-1-c) Enfin, nous avons, dans les deux cas ci-dessus, mis en évidence des effets de répulsion que le plasma oppose à la pénétration des particules solides ou liquides. Ces effets s'interprètent bien en supposant qu'ils sont d'origine radiométrique .

#### IV-2 ORIENTATION DES TRAVAUX A VENIR

IV-2-a) On peut considérer que la présente étude est principalement une recherche de méthodes expérimentales adaptées au problème que nous nous sommes posé. Les interprétations que nous proposons des résultats obtenus, complètent ces méthodes en ce sens qu'elles permettent un traitement des résultats qui conduit au calcul des grandeurs fondamentales pour les processus étudiés. Dans cette optique, on peut citer un certain nombre d'applications possibles de ces méthodes expérimentales :





- La possibilité de déterminer directement des flux de chaleur entre le plasma et une particule qui s'y trouve plongée, doit permettre l'expérimentation directe des grandeurs de transfert de chaleur en fonction de nombreux paramètres comme la concentration en gaz polyatomiques, l'activité catalytique des surfaces, etc... dans des conditions où la perturbation due au dispositif de mesure est la plus faible possible. Cette recherche, conduite parallèlement à des études fondamentales comme celles de MATHUR et THODOS (38) par exemple, devrait constituer un support expérimental appréciable.
- Dans le même ordre d'idées, en perfectionnant le schéma que nous avons détaillé plus haut pour le contrôle du processus évaporation-condensation, il doit être possible d'utiliser les mesures correspondantes pour la détermination de propriétés thermodynamiques de substances très réfractaires. L'avantage d'un tel procédé viendrait de la faculté d'imposer la nature chimique du milieu.
- Enfin, en marge des spécialités du génie chimique, nous rappelons une application possible des effets radiométriques observés au voisinage du condenseur, dans le domaine de la génétique cristalline : Le principe est celui d'une "chambre à nuage" par diffusion dans laquelle le gradient de température serait tel que toute particule condensée soit aussitôt transportée vers la paroi froide. Dans les conditions de nos expériences, nous avons vu qu'il est possible d'obtenir des particules de zircone de  $50 \text{ \AA}$  de diamètre. Il semble que cette performance puisse être améliorée en modifiant la pression totale du gaz. Un premier intérêt d'une telle technique est de produire des matériaux très finement divisés, ceci en vue d'étudier leur comportement ultérieur. Par ailleurs, au niveau où se produit la condensation, la situation approche celle d'un équilibre dynamique pour lequel les germes d'une dimension supérieure à la dimension critique seraient à chaque instant remplacés par une quantité équivalente de vapeur. Il s'agit donc là de conditions expérimentales particulièrement favorables pour des mesures de fréquence de germination.



IV-2-b) Dans une optique un peu différente, on peut s'intéresser aux matériaux produits par le four à plasma dans les conditions d'utilisation que nous avons définies : nous avons déjà mentionné les possibilités de fabrication et d'étude de poudres très finement divisées ; Et on se souvient que le même appareil peut aussi servir à fabriquer des revêtements minces de produits réfractaires à l'état vitreux. Nous n'insisterons pas sur les nombreuses applications possibles de ces revêtements, applications qui, à elles seules, justifieraient que soient poursuivies des recherches dans les domaines suivants : Extension de la méthode à des matériaux plus variés et étude des propriétés mécaniques de ces films, avec optimisation des conditions de formation en fonction de ces propriétés.

Signalons encore une direction de recherches possible dans le domaine de la trempe de liquides : nous avons signalé que certains processus de désublimation font intervenir un premier stade de condensation où le produit est sous forme de liquide très divisé. Et nous avons montré que la trempe des particules fondues qui viennent frapper le condenseur est très brutale, du fait de leur inertie thermique très faible. Nous n'avons pu appliquer cette méthode de trempe qu'à des oxydes réfractaires et les structures amorphes obtenues ne sont donc pas très significatives. Ici encore, il y aurait lieu d'étendre le domaine des matériaux utilisables pour ces expériences.

#### IV-3 AMELIORATIONS TECHNIQUES

Nous venons de voir se poser plusieurs fois le problème de l'extension de nos méthodes à un plus grand nombre de produits. Dans sa conception actuelle, l'ensemble évaporateur-condenseur est limité par le fait que ses deux éléments sont situés de part et d'autre de la zone de décharge haute-fréquence. Il s'ensuit une interaction de la concentration en vapeur sur le couplage de l'inducteur et surtout une condensation para-



site de cette vapeur sur les parois du four, lequel ne peut donc travailler qu'avec des matériaux à forte résistivité. Par ailleurs, l'énergie disponible au-delà de l'inducteur n'est pas suffisante pour des évaporateurs du type de ceux que nous avons utilisés.

En collaboration avec d'autres chercheurs du laboratoire, nous expérimentons actuellement un dispositif d'évaporateur tout à fait différent : On part d'un gaz dont la décomposition, au contact du plasma, va fournir le ou les éléments cherchés, directement en phase vapeur. Par exemple, nous obtenons du silicium par décomposition de  $\text{SiH}_4$ . On peut même imaginer que cette décomposition s'accompagne d'une réaction chimique avec d'autres éléments soit présents dans le plasma, soit produits de la même manière. Ce ou ces gaz décomposables sont introduits dans le jet de plasma en aval de l'inducteur, de sorte que les fonctions production d'énergie et utilisation de cette énergie se trouvent séparées : le fonctionnement du four n'est donc plus affecté par la nature des produits traités. Ce nouveau dispositif est complété par une enceinte étanche qui protège le condenseur des agents chimiques indésirables. Nous avons obtenu de cette façon des dépôts de silicium qui reproduisent qualitativement les textures de films amorphes et de poudres fines cristallisées, observées dans le cas des oxydes.



## TABLE DES MATIERES

EXPOSE DU PROBLEME

INTRODUCTION

- 1- SCHEMA GENERAL D'UNE OPERATION PHYSICO-CHIMIQUE DANS UN FOUR A PLASMA
- 2 - PROBLEMES FONDAMENTAUX
- 3 - CHOIX DE NOTRE PROGRAMME

PREMIERE PARTIE

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### I - 1 INSTALLATIONS FIXES

- a) Four proprement dit
- b) Alimentation en poudre
- c) Contrôles et réglages des paramètres

#### I - 2 DISPOSITIF DE MESURE DE L'ENTHALPIE DES POUDRES APRES TRAITEMENT DANS LE PLASMA

- a) Cible calorimétrique
- b) Chambre de mesure
- c) Mode opératoire

#### I - 3 EVAPORATEURS - CONDENSEUR

- a) Combustion de poudres métalliques
- b) Evaporation d'une "bougie" de silice
- c) Condenseur





## DEUXIEME PARTIE

### TRAITEMENT THERMIQUE D'UNE POUDRE DANS UN PLASMA

#### CHAPITRE I

- II - 1 - 1 INTRODUCTION
- II - 1 - 2 HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES
  - a) Equation générale
  - b) Hypothèse sur le flux de chaleur
  - c) Hypothèses sur les transformations physico-chimiques dans un grain

#### CHAPITRE II

- II - 2 - 1 LOI DE L'ECHAUFFEMENT D'UN GRAIN DANS LE PLASMA
  - a) Grain ne subissant aucune transformation
  - b) Cas de la fusion d'un grain
  - c) Cas de la vaporisation
  - d) Réactions chimiques endothermiques
  - e) " " exothermiques
- II - 2 - 2 GRADIENT DE TEMPERATURE A L'INTERIEUR D'UN GRAIN
  - a) Equation générale
  - b) Application aux transformations précédentes
- II - 2 - 3 DISCUSSION

#### CHAPITRE III

### ETUDE EXPERIMENTALE DES TRANSFERTS THERMIQUES

- II - 3 - 1 ENERGIE TRANSMISE A UN SOLIDE IMMOBILE
  - a) Température d'équilibre le long d'une tige de tungstène immobile dans l'axe du plasma
  - b) Energie totale transmise à un tube refroidi axial au plasma
  - c) Comparaison des valeurs absolues obtenues par les mesures précédentes



- II - 3 - 2      MESURES D'ENTHALPIE DE POUDRES APRES TRAITEMENT
  - a)      Essais préliminaires
  - b)      Résultats
- II - 3 - 3      DISCUSSION
  - a)      Température limite
  - b)      Flux de transfert
  - c)      Influence de la nature chimique du plasma

#### CHAPITRE IV

##### TRAJECTOIRES DES PARTICULES DANS LE PLASMA

- II - 4 - 1      ETUDE EXPERIMENTALE
  - a)      Principe
  - b)      Résultats
- II - 4 - 2      INTERPRETATION - FORCES DE THERMOPHORESE
  - a)      Rappel de notions sur les effets radiométriques
  - b)      Application au traitement de nos résultats
  - c)      Interprétation des conditions optimales

#### TROISIEME PARTIE

##### CONDENSATION D'UNE VAPEUR DANS UN JET DE PLASMA AU VOISINAGE D'UNE PAROI FROIDE

#### INTRODUCTION      Rappel des travaux antérieurs

#### CHAPITRE I

##### ETUDE EXPERIMENTALE

- III - 1 - 1      ETUDE QUANTITATIVE
  - a)      Principe
  - b)      Résultats



- III - 1 - 2      ETUDE QUALITATIVE - Recherche des différentes structures et textures possibles pour les condensats
- a)      Principe
  - b)      Résultats

## CHAPITRE II

### INTERPRETATION DES RESULTATS DE TRANSFERT

- III - 2 - 1      EXPLOITATION DES MESURES DE TRANSFERT DE CHALEUR
- a)      Influence de la température de la cible
  - b)      Mécanismes de transport de chaleur et de matière
- III - 2 - 2      PROFILS DE TEMPERATURE ET DE CONCENTRATION DANS LA COUCHE LIMITE
- a)      Analogie de REYNOLDS
  - b)      Conditions aux limites
  - c)      Discussion
- III - 2 - 3      EXPLOITATION DES MESURES DE TRANSFERT DE MATIERE
- III - 2 - 4      DISCUSSION

## CHAPITRE III

### INTERPRETATION DES STRUCTURES ET TEXTURES DES CONDENSATS DE SILICE , D'ALUMINE , ET DE ZIRCON

- III - 3 - 1      RAPPEL DE NOTIONS RELATIVES A LA NUCLEATION
- a)      Théorie de VOLMER
  - b)      COndensation homogène
  - e)      Synthèse meta-stable
  - d)      Phase liquide très divisée
- III - 3 - 2      CONSEQUENCES PRATIQUES
- a)      Cas d'une pression partielle de vapeur très faible
  - b)      Pression partielle intermédiaire
  - c)      Pression partielle élevée



## CONCLUSION GENERALE

- I -           RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS
  - 2 -           ORIENTATION DES RECHERCHES A VENIR
  - 3 -           AMELIORATIONS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES
-





# LISTE DES SYMBOLES

|                |                                             |                                                  |
|----------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| A et B         | Constantes                                  |                                                  |
| C              | Facteur géométrique                         | $= S / n^{2/3}$                                  |
| C <sub>p</sub> | Chaleur spécifique                          | cal.g <sup>-1</sup>                              |
| D              | diffusivité de matière                      | cm <sup>2</sup> .sec <sup>-1</sup>               |
| E              | Débit de matière à l'évaporateur            | mg.mn <sup>-1</sup>                              |
| e              | " " au condenseur                           | "                                                |
| F              | Force                                       | (Lit.)                                           |
| ΔG             | Energie libre                               | ergs.(particule) <sup>-1</sup>                   |
| G              | Conductivité de matière                     | $= \frac{DM}{RT}$<br>g.(cm.sec.ba) <sup>-1</sup> |
| H              | enthalpie spécifique                        | cal.g <sup>-1</sup> ou ergs/par.                 |
| h              | Constante de PLANK                          |                                                  |
| I              | Intensité                                   | Amp.                                             |
| J              | Fréquence de germination                    | cm <sup>-3</sup> .sec <sup>-1</sup>              |
| K              | Facteur pré-exponentiel pour le calcul de J | "                                                |
| k              | Constante de BOLTZMANN                      |                                                  |
|                | Libre parcours moyen des molécules d'un gaz | cm                                               |
| M              | Masse moléculaire                           | g                                                |
| m              | " d'une particule                           | "                                                |
| N              | Nombre d'AVOGADRO                           |                                                  |
| n              | Densité de particules                       | cm <sup>-3</sup>                                 |
| O              | Fonction de production de phase condensée   | g.sec <sup>-1</sup>                              |
|                | Pression totale                             | baries                                           |
| p              | " partielle                                 | "                                                |
| Q              | Puissance dissipée dans l'inducteur         | cal.sec <sup>-1</sup>                            |
| q              | Débit calorifique au condenseur             | "                                                |
| R              | Constante des gaz parfaits                  |                                                  |



|                  |                                                         |                                                           |
|------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| r                | Rayon d'un grain                                        | cm.                                                       |
| S                | Surface                                                 | cm <sup>2</sup> .                                         |
| s                | Surface spécifique                                      | cm <sup>-1</sup> .                                        |
| T                | Température                                             | °K                                                        |
| t                | Temps                                                   | sec.                                                      |
| U                | Travail volumique lors de la<br>croissance d'un germe   | ergs.(particule) <sup>-1</sup>                            |
| V                | Volume                                                  | cm <sup>3</sup> .                                         |
| v                | Vitesse                                                 | cm.sec <sup>-1</sup> ou m.sec <sup>-1</sup>               |
| v <sub>i</sub>   | Vitesse d'injection de poudres                          | "                                                         |
| v <sub>1</sub>   | vitesse d'injection optimale                            | "                                                         |
| X                | Temps réduit                                            | Sans dimension                                            |
| x et y           | Coordonnées                                             |                                                           |
|                  |                                                         |                                                           |
| α                | Diffusivité thermique                                   | cm <sup>2</sup> .sec <sup>-1</sup>                        |
| β                | Degré de dépassement d'un équilibre                     | Sans dimension                                            |
| Γ                | Gradient de température                                 | °K .cm <sup>-1</sup>                                      |
| εσT <sup>4</sup> | Energie rayonnée                                        | cal.cm <sup>-2</sup> .sec <sup>-1</sup>                   |
| σ                | Energie de surface                                      | ergs;cm <sup>-2</sup>                                     |
| η                | Viscosité                                               | Poises                                                    |
| θ                | Température réduite                                     | Sans dimension                                            |
| λ                | Conductibilité thermique                                | cal.cm <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> .°K <sup>-1</sup> |
| ρ                | Masse spécifique                                        | g ;cm <sup>-3</sup>                                       |
| Φ                | Flux de chaleur entre le plasma et<br>un produit traité | cal.cm <sup>-2</sup> .sec <sup>-1</sup>                   |
| Φ <sub>H</sub>   | Flux de chaleur vers le condenseur                      | "                                                         |
| Φ <sub>M</sub>   | Flux de matière vers le condenseur                      | g.cm <sup>-2</sup> .sec <sup>-1</sup>                     |
| ψ                | Angle de déviation d'un jet de<br>poudres               |                                                           |

#### INDICES HAUT

|   |         |
|---|---------|
| c | Cristal |
| ℓ | Liquide |
| v | Vapeur  |







## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) I.LANGMUIR  
Phys.Rev. 33 - 954 - (1929)
- (2) "Thermodynamic and transport properties"  
Mc.Graw Hill - (1959) - p.130 et p.465
- (3) G.PANNETIER ; P.GOUDMAND ; J.ELSTON ; J.BAREAU ; C.URBAN  
3<sup>eme</sup> colloque national sur la chimie des hautes  
températures - Editions du C.N.R.S. - Paris (1962)
- (4) H.N.OLSEN  
Phys. of fluids 32 - 821 - (1961)
- (5) F.BURHORN  
Z. Physik 155 - 42 - (1959)
- (6) J.CHAPELLE et F.CABANNE  
3<sup>eme</sup> colloque national sur la chimie des hautes  
températures - Editions du C.N.R.S. - Paris (1962)
- (7) R.TOURIN  
Communication présentée au 18<sup>eme</sup> congrès international  
de chimie pure et appliquée - Montréal (1961)
- (8) P.LE GOFF  
Journées des très hautes températures - Faculté  
polytechnique de Mons - (1961)
- (9) J.HUMINIC Jr.  
"High temperature inorganic coatings"  
Reinhold Publishing Corporation - New York - (1963)
- (10) F.GALTIER  
Travaux effectués au laboratoire des hautes températures  
du centre de chimie métallurgique - Vitry  
Non publiés .
- (11) F.CABANNE et VU TIEN LOC  
Revue des Htes. Temp. 2 - 96 - (1965)





- (I2) REED  
Journ. Applied Phys. 32 - 821 - (I965)
- (I3) A.A.SY  
Thèse ; Revue des Htes. Temp. 2 - 65 - (I965)
- (I4) H.EDELS  
Journées des très hautes températures - Faculté  
polytechnique de Mons - (I96I)
- (I5) Centre de physique électronique et corpusculaire - Orsay  
Notice technique : DC Ph.C. 24.833
- (I6) R.C.PHILIPS et A.FERGUSSON  
"high temperature chemical synthesis"  
Stanford Research Institute - p.I92
- (I7) M.P.FREEMAN et J.F.SKIRVAN  
A.I.Ch.E. Journal 8 - 450 - (I962)
- (I8) R.J.WETHERN et R.S.BRODKEY  
A.I.Ch.E. Journal 9 - 49 - (I963)
- (I9) H.MEYER  
Ber.Dtsch. Keram.Ges. 4I - H2 - (I964)
- (20) A.G.AMELIN  
Kolloid Zh. IO - I68 -(I948)  
" " I7 - IO - (I955)
- (2I) S.K.FRIEDLANDER et D.G.LEVINE  
Chem.Engng.Sci. I3 - 49 - (I960)  
S.K.FRIEDLANDER  
Phys. Fluids 3 - 693 - (I960)  
S.K.FRIEDLANDER et G.M.HIDY  
A.I.Ch.E. Journal IO - II5 -(I964)
- (22) W.I.HIGUCHI et C.T. KONSHI  
J. Colloid. Sci. I5 - I4 - (I960)
- (23) J.CIBOROWSKI et R.POHORECKI  
A paraitre dans "Génie Chimique"
- (24) T.B.SILOVER  
A.I.Ch.E. Journal 40 - 79 - (I964)
- (25) G.I.BABAT  
Inst.Elec.Engrs. (London) 94 - 27 - (I947)



- (26) R.COLLONGUE ; F.LEPRINCE-RINGUET ; F.GALTIER ; J.REBOUX  
3<sup>eme</sup> colloque national sur la chimie des hautes  
températures - Editions du C.N.R.S. - Paris (1962)
- (27) J.REBOUX  
Société S.T.E.L. : Notice technique .
- (28) Y.NGUYEN DUC  
Revue des Htes. Temp. 2 - 55 -(1965)
- (29) J.REBOUX  
Communication particulière
- (30) J.SUNNEN  
L.A.KING  
Conférences faites aux journées des très hautes  
températures - Mons ( 1961)
- (31) I.AMDUR  
A.I.Ch.E.Journal 8 - 521 - (1962)
- (32) I.AMDUR et A.L.HARKNESS  
J.Chem.Phys. 22 - 664 - (1954)
- (33) I.AMDUR  
Phys. Fluids 1 - 370 - (1958)
- (34) I.AMDUR et J.E.JORDAN  
J.Chem.Phys. 27 - 527 - (1957)
- (35) I.AMDUR et E.A.MASON  
J.Chem.Phys. 23 - 2268 - (1955)
- (36) T.J.VANDERSLICE ; STANLEY WISSMAN ; E.A.MASON ; R.J.FALLON  
Phys. Fluids 5 - 155 - (1962)
- (37) STANLEY WISSMAN ; E.A.MASON  
Idem p.672
- (38) G.P.MATHUR et G.THODOS  
A.I.Ch.E.Journal 9 - 596 - (1963)
- (39) G.P.MATHUR et G.THODOS  
A.I.Ch.E.Journal 11 - 164 - (1965)
- (40) A.SABOURAUD  
Travaux effectués au laboratoire de genie chimique de  
l'école de chimie de Nancy - Non publiés .



- (41) I.PEYCHES  
Communication particulière
- (42) A.EINSTEIN  
Z.Phys. 27 - I - (1924)
- (43) W.CAWOOD  
Trans. Faraday Soc. 32 - 1068 -(1936)
- (44) G.HETTNER  
Z.Phys. 37 - 179 - (1926)
- (45) P.EPSTEIN  
Z.Phys. 54 - 537 - (1929)
- (46) P.ROSENBLATT et V.LA MER  
Phys.Rev. 70 - 385 - (1946)
- (47) R.JULOU  
Thèse soutenue à la faculté de Nancy - (1965)
- (48) W.E.KUHN  
"Arcs in inert atmosphere and vacuum"  
Wiley , New York - 1956 .
- (49) N.K.HISTER ; F.A.FERGUSON ; N.FISHMAN  
Chem. Eng. 64 - 251 - (1957)
- (50) " " 67 - 53 - (1960)
- (51) R.CAILLAT ; J.P.CUER ; J.ELSTON ; F.JUILLET ;  
R.POINTUD ; M.PRETTRE ; S.TEICHNER ;  
Bul. Soc. Chimique 1959 - p.152
- (52) B.KAPLOVITZ  
Brevet : Classification internationale : Ho5b(B22b,F23f)
- (53) H.F.JOHNSTONE ; M.D.KELLY ; D.L.Mc KINLEY  
Industr. Engng. Chem. 42 - 2298 -(1950)
- (54) D.KRISTMANSON ; P.V.DANCKWERTS  
Chem. Engng. SCI. 16 - 267 - (1961)
- (55) G.N.ABRAMOVITCH  
"Teoria turbulentnykh strui"  
Gos. Izd. Fiz. Mat. Lit. - Moscow - (1960)
- (56) N.A.FUSCH  
"The mechanics of aerosols"  
Pergamon Press - (1964) p.21



- (57) K.SCHMITT  
Z.Naturforsch 14a - 870 - (1959)
- (58) M.VOLMER  
"Kinetik der phasenbildung"  
Th. Steinkopff - Dresden und Leipzig - 1939
- (59) VOLMER et FLOOD  
Z. PHYS. Chem. 170 - 273 - (1934)
- (60) D.TURNBULL et J.C.FISCHER  
J.Chem.Phys. 17 - 71 - (1949)
- (61) R.GINT et R.KERN  
C.R. Acad. Sci. - Paris (1963) - 256 - 4186
- (62) YU.F.KOMNIK  
Soviet Physics - Solid State 6 - 2309 - (1965)
- (63) M.BIENFAIT et R.KERN  
J. Chimie Phys. p.1243 - (1963)





Nom du Candidat : DAVYDOW J.P.

Titre et nature de la thèse : DOCTORAT ES SCIENCES APPLIQUEES  
ETUDE DU MECANISME DE LA COAGULATION ET DE LA CONDENSATION  
D'OXYDES REFRACTAIRES DANS UN FOUF A PLASMA

Vu et approuvé

Nancy, le 20/10/65

Le Doyen de la Faculte  
des Sciences de Nancy

J.AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 29 octobre 1965

Le Recteur  
Président du Conseil  
de l'Université

P. IMBS



MAXIME THESE

Proposition donnée par la Faculté

RECENTS PROGRES DANS L'ETUDE DES PROCESSUS D'ADSORPTION  
ET DE DESORPTION PAR MICROSCOPIE A EMISSION DE CHAMP



Cet exemplaire est imprimé  
à des fins particulières et ne  
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 15 Novembre 1965  
à l'atelier de Documentation Universitaire  
3, Rue Sellier, 3                      NANCY

Dépot légal N° 146 E.N.S.I.C. Editeur  
4ème trimestre 1965









